



Etude expérimentale et thermodynamique du procédé de démouillage appliqué aux semiconducteurs

Lamine Sylla

► To cite this version:

Lamine Sylla. Etude expérimentale et thermodynamique du procédé de démouillage appliqué aux semiconducteurs. Matériaux. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2008. Français. NNT: . tel-01331338

HAL Id: tel-01331338

<https://hal.science/tel-01331338>

Submitted on 13 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : « Sciences et Génie des Matériaux »

préparée au laboratoire : Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP)

dans le cadre de l'Ecole Doctorale « *Matériaux et Génie des Procédés* »

présentée et soutenue publiquement

par

Lamine SYLLA

le 20 juin 2008

Etude expérimentale et thermodynamique du procédé de démouillage appliqué aux semiconducteurs

Directeur de thèse :
Thierry DUFFAR

JURY

M. Paul SIFFERT
Mme. Dominique CHATAIN
M. Alberto PASSERONE
M. Thierry DUFFAR
M. Olivier MINSTER
M. Denis CAMEL

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur
Examineur

A ma famille,

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au sein du groupe Elaboration par Procédés Magnétiques (EPM) du laboratoire de Sciences et Ingénierie des MATériaux et Procédés (SIMAP) à Saint-Martin-d'Hères.

Je remercie avant tout Thierry Duffar, directeur de thèse, pour son aide, sa patience durant ces années, et particulièrement pour la confiance qu'il m'a accordée. Sous sa direction, j'ai eu l'opportunité de travailler librement tout en bénéficiant de ses connaissances dans le domaine de la croissance cristalline, et notamment au sujet du procédé de « démouillage », pour lequel il a déjà consacré de nombreuses années de recherche.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Paul Siffert pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je remercie également Madame Dominique Chatain et Monsieur Alberto Passerone qui, en tant que rapporteurs, ont contribué à l'amélioration du manuscrit. Je remercie également Messieurs Olivier Minster et Denis Camel pour leur participation au jury.

Je remercie l'équipe technique d'EPM dirigée par Christian Garnier : Jean-Pierre Paulin, Gilbert Vian, Denis Bon et Patrick Petitpas pour leur aide lors de la mise en place du dispositif expérimental, et pour les agréables moments partagés ensemble.

J'ai également pu bénéficier de l'aide de spécialistes thermodynamiciens envers lesquelles j'ai le plaisir d'exprimer ici ma profonde reconnaissance. Mes remerciements vont en particulier à Monsieur Christian Chatillon qui m'a aidé dans la définition de l'approche thermodynamique de l'étude, et également à Monsieur Alexander Pisch pour les calculs d'équilibre thermodynamique.

Je remercie aussi Madame Francine Roussel-Dherbey du CMTC pour son aide lors des analyses effectuées avec le microscope électronique à balayage, et Monsieur François Bonnel à l'ENSHMG pour la numérisation des films vidéo enregistrés lors des expériences.

Merci également à l'ensemble du personnel d'EPM pour cet agréable séjour dont je garderai un souvenir chaleureux, et spécialement à tous les sympathiques thésards et post-docs que je salue amicalement. Merci à mes « colocataires » successifs : Benoît Bardet et Simona Epure pour leur agréable compagnie et les échanges d'idées respectivement en modélisation numérique des transferts de chaleur et pour les aspects mathématiques du démouillage. J'en profite pour remercier Madame Liliana Braescu de l'Université de Timisoara pour ses éclaircissements dans les aspects théoriques de la stabilité.

Cette expérience aura été très enrichissante tant sur le plan professionnel qu'humain.

Merci à tous mes amis qui m'ont constamment soutenu de près ou de loin pendant les moments difficiles : aux adorables Pasquet (ma seconde famille !), Federica (« in bocca al lupo ! » pour ta thèse), Jad, Myriam, Macquest, Moez, Sofiane, Jérôme R. ...

Enfin, je remercie affectueusement ma mère, Lyès, Yacine et Ismaël. Un grand merci à Gabriele pour son soutien quotidien et pour l'immense bonheur d'être papa !

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I INTRODUCTION	4
I-1. Principales méthodes d'élaboration de monocristaux semiconducteurs massifs à partir du bain fondu	5
I-1-1. La méthode de la Zone Flottante (FZ)	5
I-1-2. La méthode Czochralski (CZ)	6
I-1-3. La méthode Bridgman	7
I-2. Origine des défauts structuraux dans les cristaux	8
I-2-1. Origine des dislocations	8
I-2-2. Origine des défauts bi-dimensionnels	9
I-2-3. Synthèse	9
I-3. Suppression du contact cristal-creuset dans le cadre de la méthode Bridgman : le démouillage	10
I-4. Objectifs de la thèse	11
I-4-1. Projet MAP-CdTe	11
I-4-2. Objectifs et organisation du manuscrit	14

CHAPITRE II REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DU DEMOILLAGE APPLIQUE A LA CROISSANCE DES CRISTAUX SEMICONDUCTEURS	15
II-1. Rappels sur les phénomènes de mouillage	16
II-1-1. La tension superficielle (ou interfaciale)	16
II-1-2. Angle de contact, ligne triple et angle de croissance	17
II-1-3. Travail d'adhésion et travail de cohésion	18
II-1-4. Effet de la courbure d'interface : l'équation de Young-Laplace	19
II-1-5. Tableaux de valeurs de θ_Y , α , W_a	19
II-2. Synthèse des résultats expérimentaux en micropesanteur	20
II-2-1. Existence d'un espacement	20
II-2-2. Morphologie de surfaces démouillées après solidification	20
II-2-3. Paramètres gouvernant le démouillage en micropesanteur	22
II-2-4. Conclusion	23
II-3. Résultats expérimentaux sur terre	23
II-3-1. Méthodes et moyens opératoires développés pour le procédé de démouillage au sol	23
II-3-2. Paramètres expérimentaux gouvernant le démouillage au sol	24
II-3-3. Morphologie de la surface et qualité structurale des lingots terrestres	25
II-3-4. Conclusion	26

II-4.	Modèles théoriques du démouillage.....	27
II-4-1.	Modèle ❶ : les creusets rugueux.....	27
II-4-2.	Modèle ❷ : ‘Contamination’ dans un creuset lisse avec $\theta + \alpha > 180^\circ$ en micropesanteur	28
II-4-3.	Modèle ❸ : ‘Etablissement de la différence de pression’ dans les creusets lisses avec $\theta + \alpha > 180^\circ$ ou $\theta + \alpha < 180^\circ$	30
II-4-4.	Modèle ❹ : ‘Gaz résiduels’ dans les creusets lisses et fermés.....	32
II-4-5.	Analyse de la stabilité dynamique du procédé de démouillage	35
II-5.	Comparaison entre les modèles et les résultats expérimentaux	35
II-6.	Conclusion.....	38

CHAPITRE III EXPERIENCES DE DEMOUIILLAGE SOUS ATMOSPHERES CONTROLEES

III-1.	Synthèse des alliages de GaSb et d’InSb	39
III-1-1.	Préparation des creusets pour la synthèse des charges.....	40
III-1-2.	Préparation et synthèse des charges	40
III-1-3.	Analyse chimique des charges préparées	42
III-2.	Dispositif expérimental « DEMOUIILLAGE »	43
III-2-1.	Descriptif du dispositif expérimental de solidification	43
III-2-2.	Préparation d’une ampoule.....	44
III-2-3.	Procédure expérimentale et visualisation.....	47
III-2-4.	Descriptif des configurations expérimentales pour les atmosphères contrôlées	48
III-3.	Résultats expérimentaux avec démouillage	50
III-3-1.	GaSb sous argon standard	51
III-3-2.	GaSb sous air.....	53
III-4.	Observations lors des expériences montrant une croissance attachée.....	59
III-4-1.	Le phénomène de détachement thermomécanique	59
III-4-2.	« Fusion alvéolée »	63
III-4-3.	Cas particulier de l’expérience de GaSb menée sous atmosphère réductrice.	64
III-4-4.	Cas de la pollution de surface des échantillons	66
III-5.	Discussion des résultats.....	66
III-5-1.	Synthèse des résultats expérimentaux	66
III-5-2.	Comparaison modèles théoriques et expériences.....	69
III-5-3.	Conclusion.....	71

CHAPITRE IV ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES EXPERIENCES TERRESTRES DE DEMOILLAGE	73
IV-1. Introduction	73
IV-1-1. Introduction à la thermodynamique de l'adhésion et présentation des motivations	73
IV-1-2. Méthodologie	76
IV-1-3. Identification des différentes sources de contamination	77
IV-2. Analyse thermochimique des équilibres hétérogènes : calculs analytiques pour l'étude de l'oxydation de l'InSb et du GaSb, et de la contamination par le verre de silice .	78
IV-2-1. Diagramme d'Ellingham des oxydes d'antimoine, d'indium et de gallium, étude de leur réduction par l'hydrogène et de la solubilité de O ₂	78
IV-2-2. Etude des interactions interfaciales métal-SiO ₂	83
IV-2-3. Conclusion.....	87
IV-3. Calculs d'équilibre thermodynamique dans des systèmes polyphasés et multi constituants à l'aide du logiciel d'analyse thermochimique FACTSAGE 5.3™	88
IV-3-1. Présentation du logiciel	88
IV-3-2. Simulation du procédé de démouillage	89
IV-3-3. Résultats pour les systèmes ternaires semiconducteur-oxygène	91
IV-3-4. Système quaternaire In-Sb-Si-O.....	93
IV-3-5. Système quaternaire Ga-Sb-Si-O	98
IV-4. Conclusion.....	101
<hr/>	
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	103
<hr/>	
REFERENCES	111
<hr/>	
ANNEXES.....	119
A-I. Tableaux de synthèse des expériences de démouillage au sol dans la littérature ...	119
A-II. Modèle analytique basé sur l'analyse adimensionnelle du bilan des flux de gaz dans un creuset fermé (modèle ④).....	125
A-III. Revue sur l'analyse de la stabilité dynamique du procédé de démouillage	130
A-IV. Quantification du détachement thermomécanique.....	138
A-V. Calcul du diagramme d'Ellingham des oxydes d'antimoine, d'indium et de gallium	141
A-VI. Article sur la simulation numérique de l'expérience spatiale ISS-MSL-LGF-CdTe	144

INTRODUCTION

Le but de ce travail est d'approfondir les connaissances du procédé de démouillage pour la cristallogenèse des semiconducteurs par la méthode Bridgman. Nous allons dans cette introduction comparer les différentes techniques permettant d'obtenir des monocristaux et discuter des défauts cristallins qui en découlent, afin de mettre en évidence l'intérêt du démouillage. Nous placerons ensuite le sujet de la thèse dans son contexte scientifique, technique et contractuel.

I-1. Principales méthodes d'élaboration de monocristaux semiconducteurs massifs à partir du bain fondu

I-1-1. La méthode de la Zone Flottante (FZ)

La croissance débute par la fusion locale d'un germe monocristallin. L'élément chauffant, le plus souvent un inducteur électromagnétique, est fixe alors que le polycristal et le germe sont déplacés vers le bas tout en assurant la fusion locale du matériau (Figure I-1-1). Le diamètre du cristal en train de croître peut être modifié en diminuant ou en augmentant la vitesse et les dimensions de la zone fondue.

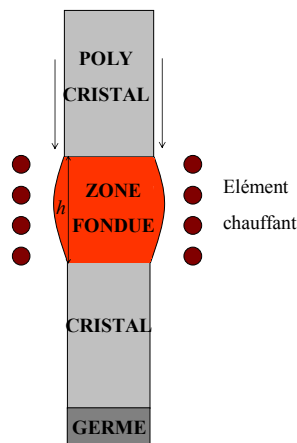


Figure I-1-1. Schéma de principe de la méthode de la Zone Flottante (FZ).

L'avantage majeur de ce procédé est l'absence de contact du liquide et du solide avec un creuset, ce qui évite la contamination. Le contrôle de la composition chimique du liquide par l'ajout d'une source externe d'élément volatil est facilité par le rapport surface/volume important de la méthode.

Cette méthode présente un inconvénient majeur de par la limitation du diamètre des échantillons. Par exemple, le diamètre est inférieur à 7-8 mm pour le GaAs [1]. En effet, la tension superficielle est à l'origine des forces capillaires qui maintiennent la cohésion de la zone fondue. L'énergie correspondante varie comme la surface du liquide. Les forces antagonistes de gravité varient avec le volume. Si le volume de la zone liquide est trop important, les forces de tension superficielle ne peuvent plus la contenir et elle coule. Par contre en micropesanteur où les forces capillaires dominent, un cristal de 20 mm de GaAs a été obtenu pendant la mission Spacelab D2 [1].

Un autre inconvénient est l'existence de la convection Marangoni, résultant du gradient de tension interfaciale sur les surfaces libres, et son influence sur les profils de concentration.

En pratique cette méthode ne s'utilise industriellement que pour le silicium, pour lequel le diamètre des cristaux peut atteindre 4". C'est avec cette méthode que l'on fabrique le matériau le plus parfait : du silicium sans dislocations, sans impuretés et avec très peu de défauts ponctuels.

I-1-2. La méthode Czochralski (CZ)

Un germe monocristallin est plongé dans le bain fondu du matériau : après l'établissement d'un ménisque entre ce germe et la surface du bain, résultant des forces capillaires, la solidification s'opère en déplaçant le germe vers le haut.

Le cristal ainsi que le creuset sont animés d'un mouvement de rotation. Lorsque l'on tire le germe vers le haut, la portion qui cristallise adopte la forme d'un cylindre.

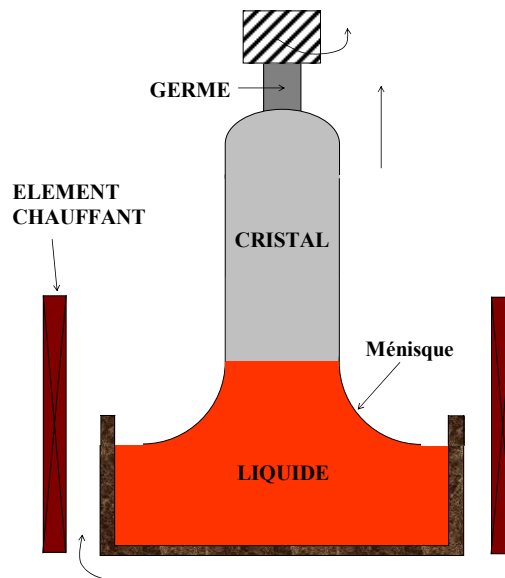


Figure I-1-2. Schéma de principe de la méthode Czochralski.

Ce procédé est largement utilisé dans l'industrie pour élaborer des monocristaux de silicium de diamètre allant jusqu'à 14" (voire 16" en laboratoire), de germanium mais aussi des monocristaux III-V et notamment le GaAs et l'InP. Pour les semiconducteurs III-V, l'élément de la colonne V est souvent volatil et nécessite l'emploi d'un encapsulant et d'une contre-pression afin de limiter son évaporation. Dans ce cas, on parle de méthode LEC (Liquid Encapsulated Czochralski).

Les avantages du procédé CZ proviennent de l'absence de contact cristal-creuset et de la possibilité d'élaborer des cristaux de diamètre important avec des vitesses de tirage relativement élevées (au moins de l'ordre du centimètre par heure).

Par contre, la stabilisation de la position de l'interface de solidification et du diamètre nécessitent un gradient de température axial élevé (de l'ordre de 50°C/cm), ce qui augmente les contraintes thermomécaniques dans le cristal. On verra par la suite que ces contraintes induisent des défauts dans les cristaux. Pour cette raison, cette méthode n'est pas adaptée à la croissance de semiconducteurs II-VI qui sont très sensibles à ces contraintes.

I-1-3. La méthode Bridgman

La spécificité de la méthode Bridgman est l'emploi d'un creuset qui contient la charge polycristalline et un germe monocristallin. Cette charge polycristalline est fondue ainsi qu'une partie du germe, puis le creuset est déplacé dans un gradient de température à une vitesse contrôlée. La solidification s'opère ainsi à partir du germe orienté. On distingue la méthode Bridgman verticale (VB) de la méthode Bridgman horizontale (HB).

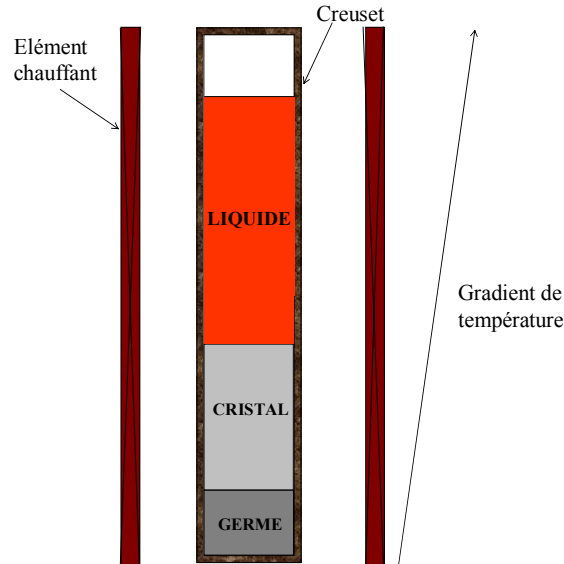


Figure I-1-3. Schéma de principe de la méthode Bridgman verticale (VB).

Il existe plusieurs variantes de la méthode Bridgman: quand le creuset est fixe, un simple refroidissement du four permet la solidification. On parle de méthode Vertical Gradient Freeze (VGF) ou Horizontal Gradient Freeze (HGF).

On distingue parmi les méthodes VB et VGF le procédé « Stockbarger » ou « 3 zones » (une zone chaude et une zone froide séparées par une zone à gradient de température constant), le procédé « multi-zones » (le gradient est ajustable, et le profil de température n'est pas forcément linéaire) et le procédé « résistor unique » (le gradient est fixé).

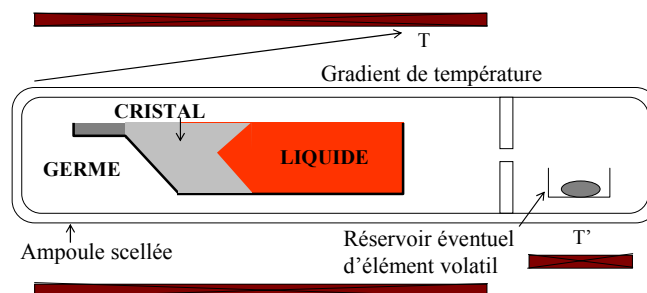


Figure I-1-4. Schéma de principe de la méthode Bridgman horizontale (HB).

Enfin, les méthodes LE-VB (Liquid Encapsulated-Vertical Bridgman), LE-VGF, LE-HB sont des procédés employant un encapsulant.

Le contrôle de la composition du bain peut s'effectuer également en disposant dans l'enceinte un réservoir d'élément volatil dont la température est contrôlée.

La méthode Bridgman présente plusieurs avantages dont le principal est le contrôle du gradient de température indépendamment de la vitesse de solidification. Les valeurs du gradient de température imposées peuvent être faibles et sont plus souvent inférieures à 10°C/cm. Le creuset permet de contrôler facilement les dimensions et la forme du cristal.

L'inconvénient majeur du procédé Bridgman est l'emploi d'un creuset qui constitue une source de pollution et produit des nucléations parasites, des contraintes thermiques dans les cristaux et des contraintes de dilatation différentielle.

Malgré tout, grâce aux faibles gradients de température mis en œuvre, c'est la méthode utilisée pour la production des cristaux de la famille II-VI.

I-2. Origine des défauts structuraux dans les cristaux

Il existe plusieurs types de défauts de réseau qui altèrent la qualité des cristaux :

- ponctuels : atome interstitiel, lacunes et impuretés,
- linéaires : dislocations,
- bi-dimensionnels : mâcles et joints de grains,
- volumiques localisés : bulles et précipités,
- volumiques diffus : contraintes résiduelles et hétérogénéité chimique.

Le type de défaut et sa fréquence dans un cristal déterminent les modifications des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques ou optiques du solide. Nous nous intéressons ici aux défauts liés à la présence d'un creuset.

I-2-1. Origine des dislocations

Une dislocation est un déplacement de plans réticulaires par translation d'une région du cristal définie par le vecteur de Burgers. La contrainte critique σ_{CRSS} , introduite par Weertman et Weertman [2], est la contrainte à partir de laquelle le mouvement des dislocations devient significatif et la déformation devient irréversible. Lorsqu'une contrainte de cisaillement devient supérieure à σ_{CRSS} dans un plan de glissement, la déformation plastique intervient par multiplication des dislocations. Les dislocations sont donc dues aux contraintes thermomécaniques qui sont elles liées à la courbure des isothermes.

Il a été montré par Jordan *et al.* [3] que le champ de contraintes thermoélastiques calculé et celui des densités de dislocations expérimental étaient superposables. Les dislocations ont tendance à se multiplier sous l'effet des contraintes thermomécaniques dans les matériaux à faibles σ_{CRSS} . La contrainte critique de cisaillement σ_{CRSS} est faible pour les semiconducteurs III-V : respectivement 0,3 et 0,5 MPa pour le GaAs et le GaSb alors qu'elle est de 5 MPa pour le silicium. Mais elle est surtout critique pour les matériaux II-VI : $\sigma_{CRSS}(\text{CdTe}) = 0,2 \text{ MPa}$. L'origine des dislocations est donc en partie thermique et on sait que le creuset, par sa conductivité thermique différente, perturbe le champ de température dans le cristal.

De plus, les coefficients de dilatation du matériau et du creuset diffèrent dans la majorité des cas, générant ainsi des contraintes de dilatation différentielle au cours du refroidissement du cristal, susceptibles de favoriser la multiplication des dislocations. Cet effet est exacerbé en cas d'adhésion du cristal sur le creuset.

Ces différentes causes de génération de dislocations sont toutes liées à l'emploi d'un creuset.

Afin de diminuer les dislocations, il faut diminuer les contraintes thermiques subies par le cristal pendant le refroidissement. Il est alors nécessaire de diminuer les contraintes de dilatation différentielle et les gradients de température radiaux près de l'interface liquide-solide, et si possible l'adhésion du cristal sur le creuset.

L'endommagement du cristal peut être limité par l'ajout d'une impureté car la contrainte critique σ_{CRSS} augmente lorsque le cristal est dopé. Par exemple, l'ajout d'indium dans le GaAs diminue la densité de dislocations.

I-2-2. Origine des défauts bi-dimensionnels

Pour les semiconducteurs, les joints de mâcles résultent du déplacement de deux plans réticulaires l'un par rapport à l'autre d'un vecteur du réseau qui n'est pas un vecteur de base. Une feuille de mâcles comporte 2 joints de mâcle.

Il a été observé que le mâclage est inversement proportionnel à l'énergie de faute d'empilement qui vaut respectivement 38, 53, 55 mJ/m² pour l'InSb, le GaSb, le GaAs et 10 à 12 mJ/m² pour le CdTe.

De nombreux facteurs participent à la tendance au mâclage à commencer par l'orientation du cristal. Pour la croissance d'InSb, Hulme et Mullin [4] ont observé que la taille des facettes, une impureté, la valeur de la surfusion du liquide, des variations dans le diamètre du cristal conditionnent le mâclage. Pour la croissance d'InP et du GaAs, l'enrichissement d'un élément III dans le bain, de faibles gradients de température, des fluctuations de température mais surtout la forme de l'interface jouent le même rôle.

Hurle [5] a proposé une interprétation du mécanisme de formation des mâcles pour la croissance des semiconducteurs III-V avec les méthodes CZ et LE-VB. Mais, les surfusions nécessaires à la formation de mâcles sont trop élevées : 31°C pour l'InSb (CZ), 72°C pour le GaAs (CZ) et 47°C pour le GaAs (LEC).

Dans le cas de la méthode Bridgman, le creuset contribue au mâclage par l'intermédiaire de la courbure de l'interface, en favorisant les facettes, ou par sa rugosité.

La formation de grains secondaires, et donc de joints de grains, résulte de germinations parasites. D'après Brice [6], une interface liquide-solide concave (vue du liquide), favorise une croissance polycristalline à partir de la périphérie du lingot, où la nucléation tendra à former un grain se propageant vers l'intérieur. A l'inverse, si l'interface est convexe, le grain est dirigée vers la surface du cristal en train de croître et disparaît.

On distingue la nucléation homogène (à hautes valeurs de surfusion de nucléation) de la nucléation hétérogène où elle débute sur un substrat (faibles valeurs de surfusion de nucléation). Les parois du creuset constituent un substrat adéquat pour le mécanisme de germination hétérogène.

La formation de joints de grains peut également avoir pour origine la multiplication et la coalescence des dislocations produites par les contraintes thermoélastiques.

L'emploi du creuset génère donc à la fois des joints de grains et des joints de mâcles.

I-2-3. Synthèse

En conclusion, les méthodes CZ et FZ ne sont pas adaptées pour la croissance de monocristaux de composés semiconducteurs. La première requiert un gradient de température axial élevé afin de stabiliser la position de l'interface liquide-solide, ce qui crée des dislocations dans le cristal et particulièrement pour les matériaux à faible σ_{CRSS} (semiconducteurs III-V et II-VI). La seconde est limitée par la densité du liquide à de faibles diamètres des cristaux (inférieurs à 10 mm).

La méthode Bridgman présente alors plusieurs avantages dont le contrôle des gradients de température. Cependant, l'utilisation du creuset produit des défauts dans le cristal. **Pour la méthode Bridgman et ses variantes, l'essentiel de la problématique des défauts**

cristallins réside dans le contact cristal-creuset. Il faudrait donc s'affranchir du contact cristal-creuset lors de la croissance.

Le tableau suivant donne la nature des différents défauts, leur origine et les paramètres qui influent sur leur occurrence. La plupart des défauts cristallins ont pour origine la thermique et la présence du creuset.

Tableau I-2-1. Origine des différents défauts de réseaux cristallins [7].

DEFAUTS	ORIGINE	PARAMETRES INFLUENTS
<i>Ponctuels</i>	Stœchiométrie, pollution, composition initiale, chemin de solidification.	Produit de départ, thermique, creuset.
<i>Dislocations</i>	Germes, lacunes, plasticité liée aux contraintes thermiques, chimiques ou d'adhésion.	Thermique, creuset, vitesse de tirage.
<i>Joints de grains et macles</i>	Nucléations parasites, alignement de dislocations, facettes à l'interface.	Creuset, thermique, fluctuations de température, vitesse de tirage.
<i>Précipités et bulles</i>	Pollution, impuretés, réactions chimiques, chemin de solidification.	Creuset, vitesse de tirage, thermique.
<i>Contraintes résiduelles et hétérogénéité chimique</i>	Plasticité, convection et diffusion dans le liquide, rejet de soluté.	Thermique, vitesse de tirage, creuset.

I-3. Suppression du contact cristal-creuset dans le cadre de la méthode Bridgman : le démouillage

Jusqu'à récemment, seules les méthodes d'encapsulation totale du semiconducteur [8] ont offert la possibilité de supprimer le contact cristal-creuset dans le cadre de la méthode Bridgman, jusqu'au développement de procédés Bridgman modifiés basés sur le phénomène de **démouillage**.

En 1973 lors des toutes premières expériences en micropesanteur, Witt *et al.* [9] ont observé expérimentalement un phénomène particulier à la surface de cristaux semiconducteurs solidifiés à partir du bain fondu dans l'espace caractérisé par l'absence de contact entre le cristal et les parois internes du creuset. Ce phénomène résultait du « détachement » du cristal des parois lors de la croissance Bridgman suite à l'apparition d'un **espacement** entre les parois du creuset et le cristal. L'aspect de la surface du cristal diffère de celui du creuset. Ainsi, le cristal peut être retiré aisément du creuset étant donné l'absence d'adhésion avec ce dernier. Mais l'intérêt majeur du phénomène réside dans l'amélioration significative de la qualité cristalline des échantillons. La suppression de l'adhésion entre le cristal et le creuset évite systématiquement la genèse de dislocations et de grains parasites. L'interprétation de ce résultat met en œuvre l'existence d'un **ménisque** [10].

La Figure I-3-1.b représente une configuration Bridgman avec la présence commune d'un ménisque liquide et d'un espacement constituant le démouillage. En micropesanteur, l'absence de pression hydrostatique facilite l'apparition spontanée du phénomène.

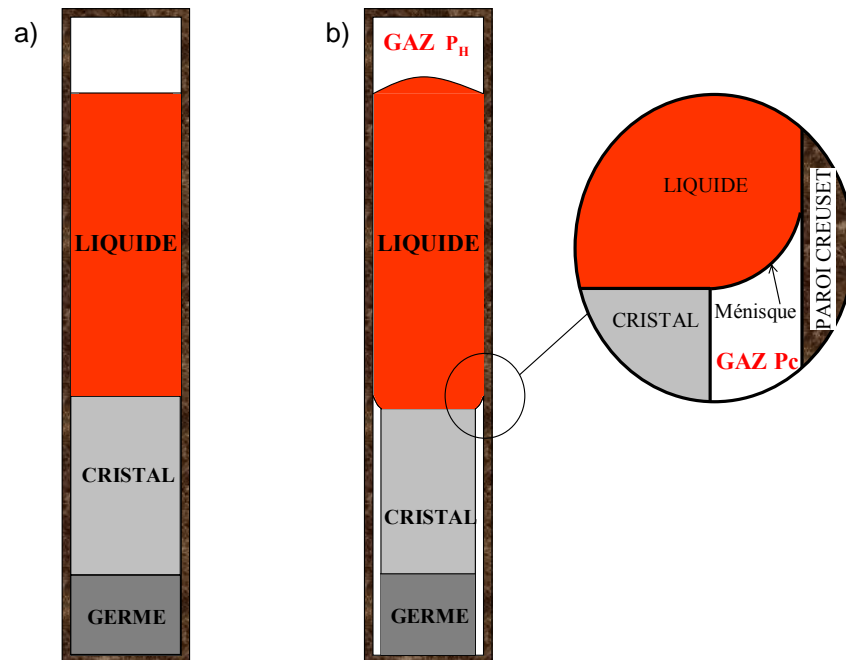


Figure I-3-1. Comparaison entre une configuration Bridgman verticale classique (a) et celle présentant du démouillage (b) où l'on peut observer le ménisque et l'espacement.

Au sol, l'obtention du démouillage a nécessité de reproduire les effets de la micropesanteur en s'opposant à la pression hydrostatique. En fonction de la surface du creuset, rugueuse ou lisse, Duffar *et al.* [10, 11] ont mis au point des méthodes permettant de reproduire efficacement le démouillage par la technique Bridgman. Par exemple, le procédé a été appliqué à la croissance du CdTe dans un creuset lisse fermé (ampoule scellée) au sol [12].

Le démouillage présente un excellent compromis car il permet de bénéficier des avantages de la méthode Bridgman sans avoir l'inconvénient du contact avec le creuset, et donc d'obtenir des cristaux de qualité similaire à ceux produits par les méthodes CZ et FZ.

I-4. Objectifs de la thèse

I-4-1. Projet MAP-CdTe

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet Microgravity Application Program-CdTe de l'Agence Spatiale Européenne (ESA), coordonné par le Dr. Michael Fiederle (Université de Freiburg). Il regroupe six laboratoires européens dont le laboratoire SIMAP-EPM et est aidé par des partenaires industriels.

Le but du projet est le développement de la cristallogenèse des semiconducteurs CdTe et CdTe:Zn (dopé Zn) massifs par la méthode Bridgman. Le tellure de cadmium et ses composés ternaires sont des matériaux prometteurs pour de nombreuses applications. Ils sont particulièrement utilisés pour le développement de détecteurs à rayonnement X (tomographie), ou gamma (imagerie cardio-vasculaire et thyroïdienne) et des appareils

photoréfractifs pour l'interférométrie ultrasonique et holographique (inspection non-destructive dans l'aviation). Sato *et al.* ont publié une revue des différentes applications du CdTe [13].

Le CdTe possède une large section efficace ce qui favorise l'absorption photoélectrique. Il est bien adapté pour une gamme d'énergie comprise entre 10 keV et 1 MeV pour des épaisseurs de détecteur variant de 100 μm à quelques mm.

Les détecteurs à rayonnement X à base de CdTe utilisés pour la médecine nucléaire (commercialisés par Digirad, USA) présentent de nombreux avantages [12] :

- l'amélioration de la qualité des images à rayons X,
- la réduction du poids de 10%,
- la diminution des doses de rayons X sans perte de contraste,
- le développement de nouveaux systèmes portatifs.

Un autre exemple d'application est la production de détecteurs pixellisés à base de CdZnTe dans le cadre d'une collaboration entre l'Université de Freiburg (équipe de M. Fiederle) et le CERN (projet Medipix). La Figure I-4-1 montre un détecteur pixellisé à base de CdZnTe.

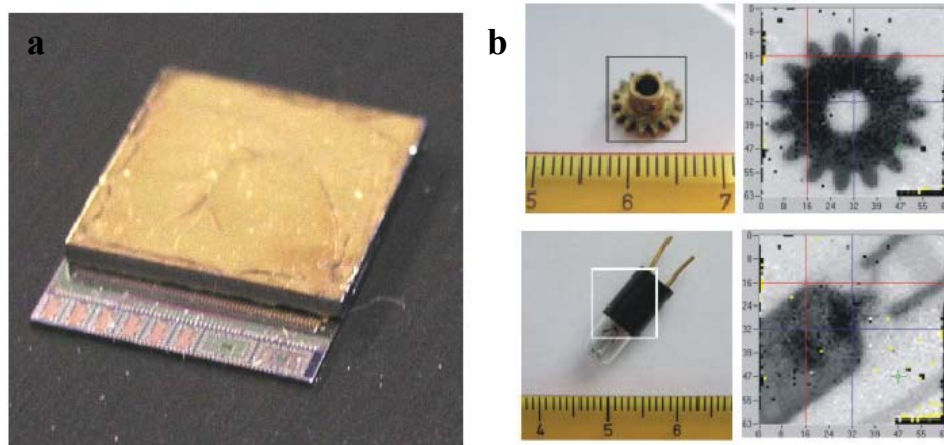


Figure I-4-1. a) Photographie d'un détecteur pixellisé à base de CdZnTe avec les connexions destinées à la lecture électronique (Medipix) ; b) Images à rayons X obtenues à l'aide du détecteur [14].

Le verrou technologique majeur, qui s'oppose au développement des applications à base de CdTe, est son élaboration. Il est extrêmement difficile d'élaborer des monocristaux de CdTe de qualité dite « détecteur » avec une haute résistivité électrique, condition, entre autres, requise à son essor commercial. Le CdTe est un matériau particulièrement sensible à la formation de défauts, et ce pour plusieurs raisons physiques :

- Sa très faible conductivité thermique (respectivement 1,5 et environ 2-3 W/m.K pour le solide et le liquide).
- Sa faible valeur de contrainte critique σ_{CRSS} (0,2 MPa autour de la température de fusion). Ces deux paramètres imposent le contrôle très précis du gradient de température axial.
- Sa faible valeur d'énergie de faute d'empilement (10 mJ/m²) qui accentue les problèmes de mûlage.
- La formation d'inclusions de Te qui résulte de l'instabilité morphologique de l'interface liquide/solide lors de la croissance, selon Rudolph [15].

- La formation de précipités de Te qui sont générés lors du refroidissement du solide. Ceci est dû à la solubilité rétrograde du Te dans le solide [15].

Ainsi, le contact cristal-creuset est source d'effets thermiques (courbure de l'interface solide-liquide), interfaciaux (germination de grains ou mâcles parasites) et mécaniques (contraintes de dilatation différentielle) conduisant à des dislocations et des joints de grains. La faible valeur du σ_{CRSS} rend impossible l'utilisation des méthodes CZ (à cause des gradients de température élevés) et FZ (à cause de la densité du liquide) pour le CdTe. Par conséquent, la méthode la plus employée est la méthode VB présentant l'avantage de contrôler indépendamment de faibles gradients de température et la vitesse de tirage.

La méthode Bridgman a souvent été améliorée avec l'aide de la simulation numérique : mélange du bain fondu par vibrations mécaniques, brassage magnétique ou rotation du creuset. La méthode Bridgman sous haute pression (« *High pressure Bridgman* ») a permis d'obtenir des cristaux de résistivité électrique égale à $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ et de très bonne qualité détecteur. En revanche, elle est très onéreuse et le rendement est faible (20% de matériau utilisable dans les polycristaux obtenus).

La suppression du contact cristal-creuset a été observée en micropesanteur et provenait apparemment du phénomène de démouillage [16]. Larson *et al.* [16-22] ont comparé des cristaux de CdZnTe solidifiées au sol et dans l'espace (USML-1/STS-50 en 1992 et USML-2/STS-73) dans une configuration thermique similaire. Ils ont utilisé de nombreuses techniques complémentaires : topographie à rayonnement synchrotron X, diffraction à rayons X, photoluminescence à basses températures, spectroscopie Fourier à infrarouge et attaque chimique. Ils ont ainsi analysé les défauts tels que les dislocations, mâcles, grains secondaires et sous-joints de grains. Les lingots terrestres contiennent $5 \cdot 10^4$ à 10^5 dislocations par cm^2 alors que les lingots spatiaux en contiennent 500 à 2500 cm^{-2} dans les zones de croissance sans contact. Le démouillage a permis d'obtenir un monocristal de CdTe sans mâcles et sans grains secondaires. Les surfaces démouillées offrent d'ailleurs des topographies de haute qualité d'après Larson [21]. La qualité du cristal était très bonne et sans défauts cristallins.

Ainsi, le projet MAP-CdTe vise :

1. A obtenir le démouillage du CdTe en préparant des expériences de cristallogenèse en micropesanteur avec un meilleur contrôle des paramètres dans le four LGF (Low Gradient Facility) du laboratoire MSL (Materials Science Laboratory) de l'ESA à bord de la Station Spatiale Internationale (ISS).
2. A reproduire ces résultats au sol afin d'obtenir des cristaux de CdTe de qualité cristalline similaire à ceux obtenus par Larson *et al.*, mais aussi de qualité détecteur. Les essais effectués lors des premières étapes du projet [12, 23] ont effectivement permis d'obtenir du CdTe démouillé.

Le projet inclue également la participation à des expériences dans le four russe « Polyzon ». Des essais au sol ont permis de valider la conception de l'ampoule expérimentale. Nous avons été impliqués dans la métrologie des cartouches et des échantillons. Un premier échantillon a volé en 2005 à bord du satellite FOTON mais l'expérience a échoué suite à un incident technique. Le vol suivant a eu lieu en septembre 2007 et la mission a abouti. Nous avons participé de nouveau à la conception de l'ampoule expérimentale.

I-4-2. Objectifs et organisation du manuscrit

Plusieurs expériences spatiales en fusée sonde (TEXUS), ou à bord d'un satellite (EURECA et FOTON) ou d'une station orbitale (la plus récente étant la première expérience de matériaux à bord de l'ISS : SUBSA) ont montré du démouillage lors de la croissance de CdTe et d'autres semiconducteurs : GaSb, InSb, $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ et Ge dans divers creusets. Il existe une abondante littérature sur le démouillage portant sur des expériences en micropesanteur et au sol. Des modèles théoriques ont été proposés pour expliquer ces observations. Cependant, la confrontation des résultats expérimentaux et des explications avancées n'est pas totalement satisfaisante.

Cette thèse a donc pour buts de :

- Réaliser une synthèse bibliographique visant à confronter les modèles théoriques et les résultats expérimentaux, tant spatiaux que terrestre, concernant le démouillage, afin de préciser les concordances et les divergences. On verra qu'une conclusion qui peut être tirée de cette confrontation est que le paramètre « pollution chimique » doit être pris en compte pour compléter les explications proposées.
- Développer une installation expérimentale et réaliser des expériences quantitatives au sol afin d'observer de visu le phénomène de démouillage et d'étudier l'effet de la pollution sur des composés antimoniures pris comme modèles.
- Compléter les modèles théoriques expliquant le démouillage en prenant en compte les aspects physico-chimiques.
- Participer au développement des expériences spatiales ISS-MSL-LGF-CdTe et FOTON.

Une revue exhaustive des modèles théoriques et des résultats expérimentaux en micropesanteur et au sol est décrite dans le chapitre II. Elle vise à rassembler toutes les données expérimentales nécessaires aux choix des paramètres gouvernant à priori le procédé de démouillage tout en les comparant aux prédictions des modèles théoriques. Les lacunes théoriques et expérimentales seront mises en évidence.

Le développement de l'installation et la présentation des résultats expérimentaux obtenus à SIMAP-EPM sont décrits dans le chapitre III. Le dispositif expérimental a été développé dans le but d'observer de visu le démouillage, et d'étudier l'effet de la pollution chimique par l'atmosphère. Cela a nécessité la mise en place d'une méthode expérimentale rigoureuse quant à l'assurance de l'état de propreté du système.

Afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux, nous avons effectué une analyse thermodynamique des résultats qui est présentée au chapitre IV.

Enfin, la conclusion résume l'ensemble de ces résultats et suggère leur application dans le cadre du projet MAP : préparation des expériences spatiales et utilisation du démouillage pour la croissance de CdTe au sol.

CHAPITRE II REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DU DEMOULLAGE APPLIQUE À LA CROISSANCE DES CRISTAUX SEMICONDUCTEURS

Dans cette synthèse bibliographique, nous considérons que le terme « démouillage » fait référence à un phénomène physique qui est strictement défini selon les critères suivants :

- Les matériaux étudiés sont des cristaux semiconducteurs ou des charges polycristallines semiconductrices.
- Les techniques d'élaboration se résument à celle de la solidification directionnelle de type Bridgman à partir de la phase liquide et ses variantes telles que la Bridgman-Stockbarger, Gradient Freeze ...
- Un espacement de l'ordre de quelques dizaines à une centaine de micromètres d'épaisseur doit exister entre le matériau élaboré et le creuset. On parle de démouillage total lorsque cet espacement se produit tout le long de l'échantillon et de démouillage partiel lorsqu'il n'existe qu'à certains endroits.
- La morphologie de la surface des zones démouillées diffère de celles des zones d'attache et de celle du creuset.

Une des conséquences directe et très intéressante de ce phénomène est la réduction significative des défauts cristallins (dislocations, grains secondaires et macles). La Figure II-1 montre effectivement la diminution de la densité de dislocations dans un cristal démouillé de Ge [24]. Cette diminution est de deux ordres de grandeur par rapport à un cristal attaché.

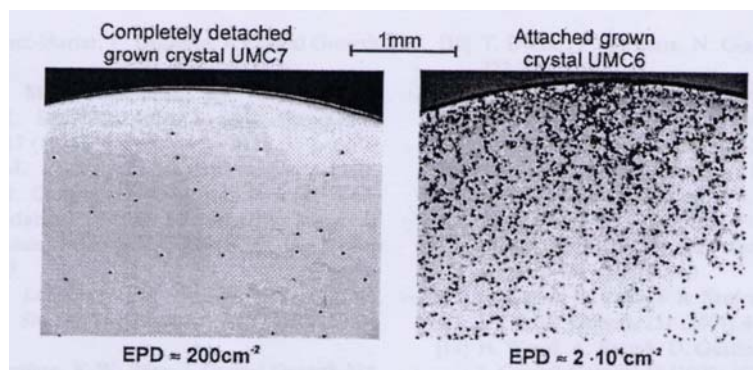


Figure II-1. Comparaison de la densité de dislocations sur une coupe transversale entre un cristal de Ge démouillé (à gauche) et un cristal de Ge attaché au creuset (à droite). Les conditions opératoires ont été identiques pour les deux cristaux lors de la croissance [24].

Nous commencerons par introduire de manière générale les différents concepts impliqués dans les phénomènes capillaires.

Ensuite, une revue exhaustive des expériences récentes en condition de micropesanteur et sur terre donnera un état de l'art du procédé de démouillage.

La présentation des différents modèles de démouillage, développés sur la base des observations expérimentales, constituera la troisième partie.

Ce travail de revue bibliographique s'est avéré indispensable pour la définition de notre axe de recherche. En effet, l'apparition du démouillage n'est pas clairement et rigoureusement expliquée pour certaines configurations expérimentales.

II-1. Rappels sur les phénomènes de mouillage

La terminologie employée pour définir les différents paramètres est basée sur l'ouvrage de référence de N. Eustathopoulos *et al* [25].

II-1-1. La tension superficielle (ou interfaciale)

L'état condensé d'un liquide résulte des interactions cohésives entre les molécules voisines. A la surface (commune avec un gaz), une molécule perd une partie de ces interactions cohésives qu'elle aurait en volume et donc la moitié de son énergie de cohésion. La tension superficielle a pour origine cette perte d'énergie. Il faut ainsi fournir de l'énergie pour créer de la surface.

Pour créer une nouvelle surface dA , il faut fournir un travail réversible dW tel que :

$$dW = \sigma_{lv} dA = \sigma_{lv} l dx \quad \text{II-1.1}$$

avec σ_{lv} l'énergie interfaciale liquide/gaz.

L'énergie interfaciale équivaut à une énergie par unité de surface ou à une force par unité de longueur tangente à l'interface (J/m^2 ou N/m).

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie interfaciale participe au travail qui augmente l'enthalpie libre d'Helmholtz F à volume v constant :

$$\sigma_{lv} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, v, n_i} \quad \text{II-1.2}$$

Notons que pour un solide, cette définition n'est pas suffisante pour décrire le travail nécessaire à la création d'une nouvelle surface solide car deux mécanismes différents peuvent intervenir. Si la nouvelle surface est créée par une constante-sollicitation en brisant des liaisons atomiques (ou moléculaires) et en augmentant le nombre d'atomes solides (ou de molécules) à la surface, l'expression de l'énergie interfaciale du solide est similaire à II-1.2, soit :

$$\sigma_{sv} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, v, n_i} \quad \text{II-1.3}$$

En revanche, lorsque la nouvelle surface est créée par déformation élastique du solide, la tension due à la surface additionnelle, désignée par la tension superficielle γ_{sv} [26], est une force élastique par unité de longueur. Pour les solides, γ_{sv} et σ_{sv} sont des grandeurs différentes car γ_{sv} dépend de l'orientation le long de la face d'un cristal. D'après Shuttleworth [27], la tension superficielle est liée à l'énergie de surface pour des surfaces à symétrie élevée selon l'équation :

$$\gamma_{sv} = \sigma_{sv} + \frac{d\sigma_{sv}}{d\varepsilon} \quad \text{II-1.4}$$

avec ε la déformation relative.

La différence due au terme $d\sigma_{sv}/d\varepsilon$ s'illustre bien dans le cas d'un solide monoatomique. Il est démontré que σ_{sv} est proportionnelle à la différence de potentiel d'énergie entre un atome de la surface et un atome dans le solide massif. Quand une nouvelle surface est créée par déformation élastique, ce terme n'est pas constant. En effet, les atomes de la surface, étant plus faiblement liés que ceux du solide massif, requièrent une valeur de

travail mécanique inférieure à celle nécessaire pour étirer les liaisons atomiques dans le volume de solide.

Dans le cas des liquides, γ_{lv} et σ_{lv} sont égales car la déformation élastique d'un liquide équivaut à la production réversible d'une surface liquide.

Dans le présent manuscrit, nous désignerons respectivement les termes σ_{sv} , σ_{sl} , σ_{lv} de tension de surface solide/vapeur (sv), tension de surface solide/liquide (sl) et tension de surface liquide/vapeur (lv).

II-1-2. Angle de contact, ligne triple et angle de croissance

La mouillabilité caractérise le comportement d'un liquide sur un solide. Si l'on considère une surface solide non déformable, idéalement lisse et homogène en contact avec un liquide non-réactif en présence d'une phase vapeur, les trois interfaces peuvent se couper selon une ligne appelée ligne triple. L'intersection de la surface du liquide avec la surface solide se fait à un angle de contact θ_Y quand le liquide ne recouvre pas entièrement le solide. La valeur de l'angle de contact est obtenue en projetant les forces interfaciales sur le solide (Figure II-1-1.a), ce qui conduit à l'équation classique de Young-Dupré [28] :

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad \text{II-1.5}$$

avec θ_Y l'angle de contact d'Young.

La méthode des gouttes posées sur des substrats solides permet de mesurer les valeurs d'angle de contact et de tension de surface. Etant donné l'importance majeure de ces paramètres dans le phénomène de dé mouillage, la terminologie doit être aussi précisée.

Selon la nature des couples solide/liquide étudiés, la valeur de l'angle de contact mesuré diffère par la configuration adoptée par la ligne triple à l'équilibre.

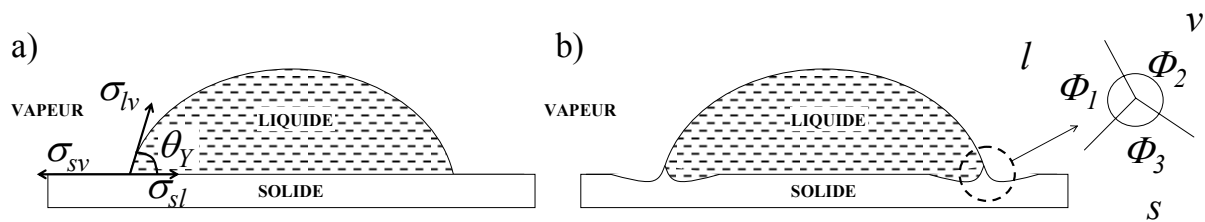


Figure II-1-1. a) Angle de contact d'Young, θ_Y , défini à l'équilibre métastable à la jonction solide/liquide/vapeur obtenu après étalement de la goutte ; b) angle de contact $\theta_E = \Phi_l$ défini à l'équilibre local à la jonction triple avec déformation du solide (relation de Smith) [29].

La configuration de la Figure II-1-1.a correspond à la mesure de l'angle de contact d'Young θ_Y pour un équilibre métastable (solide indéformable) de la ligne triple et calculé par l'équation II-1.5.

En revanche, la configuration b correspond à la mesure de l'angle de contact θ_E à l'équilibre local de la ligne triple qui est défini par la relation de Smith [29] :

$$\frac{\sigma_{sv}}{\sin \Phi_1} = \frac{\sigma_{sl}}{\sin \Phi_2} = \frac{\sigma_{lv}}{\sin \Phi_3} \quad \text{II-1.6}$$

En général, $\theta_E \neq \theta_Y$ car la déformation du solide perturbe l'étalement de la goutte.

La configuration de la ligne triple dépend de l'échelle d'observation et de la cinétique de deux mécanismes en compétition : i) le mouvement latéral de la ligne triple sur une longue distance (pour satisfaire l'équation d'Young), ii) la distorsion de la ligne triple pour satisfaire localement la relation de Smith.

Pour les couples solide/liquide non-réactifs chimiquement et pour les liquides à faible viscosité (tels que les liquides semiconducteurs), le mouvement latéral de la ligne triple est très rapide (inférieur à 10^{-1} s pour des gouttes de taille millimétrique). Dans un second temps, la déformation élastique du solide résultant de la stabilité de l'équilibre local à la ligne triple obéit à une cinétique plus lente (relation de Smith). Enfin, après un temps encore plus long, l'interface solide/liquide se courbe pour atteindre un équilibre total.

On supposera dans le cas d'un substrat idéal que $\theta_E \approx \theta_Y$ pour les couples substrats/liquides semiconducteurs non-réactifs.

Dans la pratique, les substrats solides ne satisfont pas l'équation d'Young car leur surface n'est ni parfaitement homogène ni lisse, et présente des hétérogénéités de composition chimique ou une certaine rugosité. L'équilibre de la ligne triple est alors atteint soit après son étalement soit après son retrait : les angles observés sont alors différents et nommés angle d'avance θ_a et angle de recul θ_r avec $\theta_a > \theta_r$. La différence ($\theta_a - \theta_r$) représente le domaine d'hystérésis. Les équations de Young-Dupré ne sont alors plus valides.

De manière générale, on parlera d'angle de mouillage apparent, θ_{app} , lorsque les conditions de rugosité, de propreté et d'équilibre ne sont pas explicitement satisfaites.

Enfin, pendant la croissance, on observe un **angle de croissance** α qui est une caractéristique du matériau et équivaut à l'angle de contact du liquide sur son propre solide (cf. Figure II-1-2). Contrairement à la plupart des métaux, cet angle n'est pas négligeable pour les semiconducteurs et est à la base de l'explication du phénomène de démouillage.

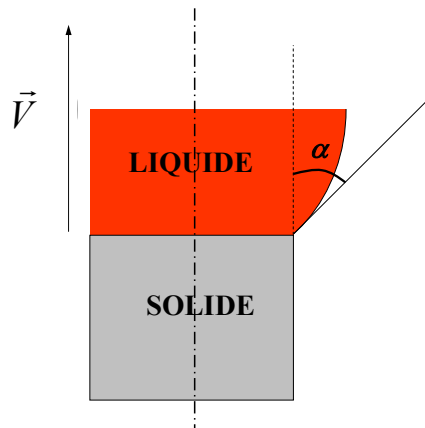


Figure II-1-2. Représentation schématique de l'angle de croissance α pendant la croissance.

II-1-3. Travail d'adhésion et travail de cohésion

Le travail à fournir pour séparer de façon réversible un solide et un liquide ayant une interface commune d'aire unité est le travail d'adhésion W_a défini par la relation :

$$W_a = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - \sigma_{sl} = \sigma_{lv} (1 + \cos \theta_Y) \quad \text{II-1.7}$$

De même, le travail à fournir pour séparer de façon réversible un liquide est le travail de cohésion W_c défini par la relation :

$$W_c = 2\sigma_{lv} \quad \text{II-1.8}$$

II-1-4. Effet de la courbure d'interface : l'équation de Young-Laplace

L'équation de Young-Laplace généralisée à toutes interfaces s'écrit :

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{dA}{dV} \right) \quad \text{II-1.9}$$

Où dA et dV sont respectivement les éléments de surface et de volume de l'interface. On qualifie la courbure d'une interface selon la convention donnée dans la littérature spécialisée en solidification. Une interface concave vue du liquide est une interface dont le centre de courbure se situe dans le liquide. Une interface convexe vue du liquide est une interface dont le centre de courbure est dans le solide ou dans le gaz.

En mathématique, la concavité ou la convexité dépend du signe de la courbure qui est définie relativement au repère choisi. Le repère n'étant pas systématiquement identique dans tous les cas où l'on se réfère à une courbure d'interface suivant les auteurs, on adopte la première convention par souci de clarté.

II-1-5. Tableaux de valeurs de θ_Y , α , W_a

Tableau II-1-1. Angles de croissance de certains métaux et composés.

Matériau	Angle de croissance α (deg)	Référence
Cu	0	[30]
GaAs	16	[31]
InSb	25-30	[31]
Si	12	[31]
Ge	12-14	[31]
InP	48	[32]
GaSb	31	[33]

Tableau II-1-2. Valeurs de θ_Y et W_a pour l'InSb et le GaSb sur différents substrats [35, 36].

Matériau → ↓ Substrat	InSb ($\sigma_{lv} = 0,43 \text{ J.m}^{-2}$)			GaSb ($\sigma_{lv} = 0,45 \text{ J.m}^{-2}$)		
	θ_Y (deg)	W_a (J.m ⁻²)	$W_a/2\sigma$ (%)	θ_Y (deg)	W_a (J.m ⁻²)	$W_a/2\sigma$ (%)
AlN				104	0,344	38
Al ₂ O ₃	111	0,278	32	112	0,283	31
SiO ₂	112	0,271	31	121	0,219	24
C	124	0,191	22	128	0,174	19
BN	134	0,132	15	132	0,149	16

II-2. Synthèse des résultats expérimentaux en micropesanteur

Une revue exhaustive des résultats d'expériences spatiales mettant en évidence une croissance sans contact (rétrécissement, bulles, vides, démouillage) a été réalisée par Wilcox *et al.* et publiée en 1998 [37]. T.Duffar a également publié une revue plus générale de la croissance cristalline en condition de micropesanteur qui inclue une étude complète des phénomènes de ségrégation et de transports, d'adhésion entre le cristal et le creuset et de démouillage pour les semiconducteurs III-V et II-VI [38]. Le lecteur peut se référer à cette publication pour l'ensemble des détails expérimentaux. Il s'agit ici de faire une synthèse des résultats reproductibles obtenus en micropesanteur dans les cas de démouillage qui s'avèrent correspondre à la définition que nous nous sommes donnée pour ce phénomène. On s'appuiera sur des critères qualitatifs (observation de la morphologie de surface) et quantitatifs (quantification des défauts cristallins et mesure d'espacement).

II-2-1. Existence d'un espacement

Une preuve significative de l'occurrence d'une croissance sans contact est la facilité d'extraction du lingot de son creuset après solidification dans l'espace. Cependant, il n'existe pas de mesures d'état de surface effectuées à l'aide d'un profilomètre de précision pour tous les échantillons spatiaux. N.Duhanian *et al.* ont été les premiers à quantifier l'espacement pour l'expérience LMS-AGHF-ESA8 réalisée à bord de Spacelab en 1997 [39]. L'espacement varie entre 10 et 20 μm , puis entre 25 et 40 μm dans les zones de relief irrégulier. On considère que le démouillage est avéré lorsqu'on mesure un espacement de 1 à 70 μm .

Il est important de noter que l'espacement auquel nous faisons référence est défini après déduction de la dilatation différentielle entre le cristal et le matériau du creuset. Cet espacement peut être aussi directement mesuré lorsque l'on a une référence « contact-creuset » sur un profil.

II-2-2. Morphologie de surfaces démouillées après solidification

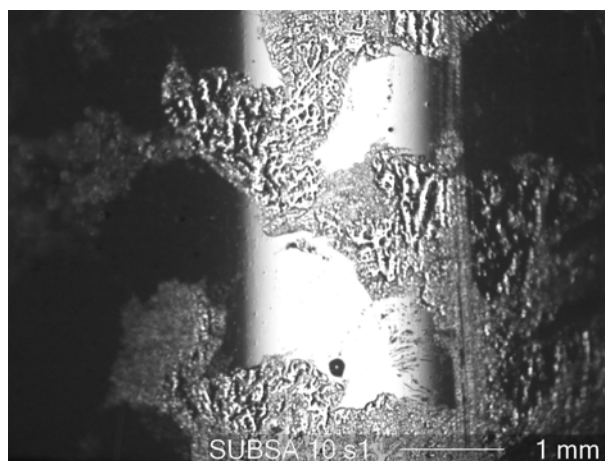


Figure II-2-1. Photo de la surface d'un lingot d'InSb dopé au Te solidifié lors de la mission SUBSA 10: visualisation de rides dans les zones partiellement démouillées et d'une surface lisse et brillante lorsqu'il y a contact [40].

Une grande majorité des cristaux solidifiés en micropesanteur est caractérisée par la présence de rides à leur surface. Celles-ci s'apparentent à des irrégularités microscopiques de surface dans les zones où le démouillage a eu lieu avec un espacement très fin. Dans la littérature anglo-saxonne, les rides sont communément désignées par « ridges ».

Selon Witt et Gatos [9], le phénomène de formation des rides a été observé la première fois à la surface de lingots semiconducteurs dans un creuset à bord de Skylab III. Les rides de surface apparaissent quand le diamètre du cristal augmente et approche la valeur du diamètre interne de l'ampoule. Leur dimension est typiquement de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur (25 μm) et de quelques millimètres de longueur.

Ils supposent que ces rides peuvent être formées à la surface du liquide avant la solidification. Une conséquence directe d'un réseau de rides à la surface d'un lingot est l'aspect rugueux de la surface du cristal (Figure II-2-1). En fait, l'observation fine de la surface supérieure des rides dénote un contact avec le creuset.

La formation de facettes périphériques a été également observée à la surface de nombreux échantillons spatiaux, similaires à celles de semiconducteurs solidifiés dans des conditions non confinées (par exemple avec la technique de croissance Czochralski). Les semiconducteurs solidifiés à partir du bain fondu ont tendance à avoir une morphologie de croissance facettée car ils possèdent une entropie de fusion élevée, alors que celles des métaux est non facettée (faible entropie de fusion).

Jackson [41] a défini un facteur, α_J , qui permet de prédire si un matériau a une croissance facettée ou non. Il s'agit de l'entropie de fusion adimensionnée par la constante des gaz parfaits R :

$$\alpha_J \equiv \frac{\Delta S_f}{R} \quad \text{II-2.1}$$

Lorsque α_J est inférieur à 2, la croissance cristalline est non-facettée, alors que pour des valeurs supérieures, elle est facettée. Les semiconducteurs ont une valeur de α_J comprise entre 2 et 3.

La présence de facettes est clairement une indication d'une cristallisation sans contact avec le creuset. La Figure II-2-2.a montre la surface d'un lingot polycristallin semiconducteur solidifié dans l'espace montrant partiellement du démouillage qui est identifiable par la présence de micro-facettes. N. Duhanian *et al.* [39] ont étudié l'effet des interactions liquide-creuset lors de la mission LMS-AGHF-ESA8 à bord de Spacelab. Un semiconducteur pseudo-binaire de GaSb-InSb a été solidifié dans un creuset constitué d'une part de silice et d'autre part de nitrure de bore (BN). Les angles de contact sont respectivement de 120 et 135° sur la silice et sur le BN [36]. Le démouillage a eu lieu uniquement sur la partie du cristal solidifiée dans le BN dont l'angle de contact avec le liquide est le plus élevé. On peut observer la présence de rides et de micro-facettes à sa surface. La valeur moyenne de l'espacement est de 15 μm avec un maximum de 70 μm (b).

Il est donc possible d'identifier des zones démouillées par la présence de facettes sur plusieurs centimètres et des zones partiellement démouillées par la présence d'un réseau de rides.

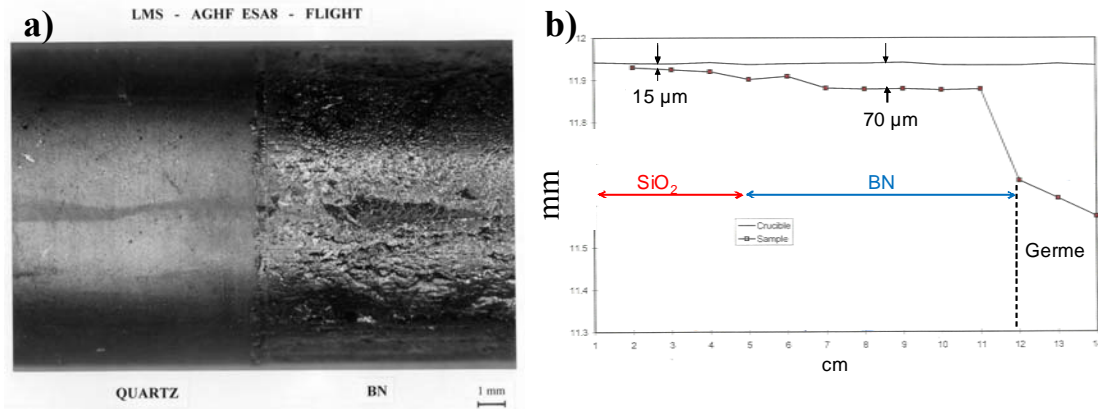


Figure II-2-2. a) Morphologie de la surface d'un lingot de GaSb-InSb solidifié dans deux creusets différents lors de la mission LMS-AGHF-ESA8. La jonction entre les deux creusets est identifiable par le changement d'état de surface (à gauche le quartz où $\theta_f=120^\circ$, à droite le nitrure de bore où $\theta_f=135^\circ$) ; b) Mesure de l'espacement [39].

II-2-3. Paramètres gouvernant le démouillage en micropesanteur

L'analyse des expériences en micropesanteur a permis de distinguer les principaux facteurs permettant de promouvoir le démouillage :

- *La rugosité du creuset :*

Les expériences spatiales TEXUS 31 et 32 [42], Spacelab D2 et EURECA [43] ont montré qu'une rugosité régulière du creuset facilite le démouillage.

- *Le matériau du creuset :*

Les résultats de N. Duhanian *et al.* [39] ont montré qu'un creuset en nitrure de bore était meilleur qu'un creuset en silice pour obtenir du démouillage lors de la mission LMS-AGHF-ESA8 (voir Figure II-2-2.a). De manière générale, l'emploi d'un creuset non adhérent (graphite ou BN) induit le démouillage de cristaux semiconducteurs en condition de micropesanteur.

- *La pollution chimique ?*

De nombreux scientifiques ont indiqué que la surface des échantillons spatiaux est moins brillante et plus sombre. La présence d'une pellicule d'oxyde est supposée être responsable du changement d'éclat métallique. En effet, la longue durée de stockage des cartouches métalliques contenant les ampoules en silice avant le vol spatial faciliterait la contamination suite au dégazage de la silice. On peut donc supposer que la contamination par l'oxygène intervient dans le phénomène de démouillage des semiconducteurs lors des expériences spatiales.

En outre, il est important de préciser que la vitesse de solidification n'est pas un paramètre gouvernant le démouillage selon l'expérience menée par Larson *et al.* [16] ou l'expérience STS-95 [44].

Les paramètres critiques dans le phénomène de démouillage en micropesanteur sont donc la rugosité et le matériau du creuset. Il semblerait que la pollution chimique intervienne également mais aucune expérience n'a été réalisée dans le but de confirmer cette hypothèse.

II-2-4. Conclusion

Du fait de l'absence de la pression hydrostatique, le démouillage est facilement obtenu en micropesanteur lors de la croissance Bridgman de semiconducteurs. Les expériences en microgravité ont montré que le démouillage dépend du matériau du creuset et de sa rugosité. Le revêtement en graphite est le plus employé. La pollution chimique semble participer dans certains cas mais son rôle n'est pas clairement défini.

Le démouillage est stable en micropesanteur car l'espacement est mesuré le long de plusieurs centimètres. Les valeurs d'espacement mesurées varient de quelques microns à 70 μm environ.

Tous les cristaux montrant du démouillage ont une structure cristalline nettement améliorée par la diminution des défauts : dislocations, mûcles et grains secondaires. La densité de défauts est jusqu'à 100 fois plus faible. Un monocristal de CdTe sans mûcles et sans grains secondaires a été obtenu en micropesanteur dans un creuset en quartz revêtu de carbone avec une stœchiométrie améliorée [16-22], ce qui n'a pas été réalisé sur terre avec les meilleurs dispositifs de croissance à partir du liquide.

II-3. Résultats expérimentaux sur terre

La possibilité d'obtenir des monocristaux de qualité améliorée dans l'espace grâce au démouillage a attiré un grand intérêt de la part des scientifiques voire des industriels dans l'espoir de fabriquer des instruments électroniques performants. Ainsi, à partir des années 90, de nombreuses équipes ont développé des installations expérimentales au sol afin de reproduire le démouillage et d'en contrôler la stabilité pour en faire un procédé à part entière.

Une synthèse de toutes les expériences réalisées sur terre est donnée en Annexe I sous forme de tableaux. Les paramètres opératoires tels que la nature de l'échantillon et celle du creuset, le gradient de température axial, la vitesse de tirage, le type de four utilisé mais aussi l'espacement mesuré et les résultats d'analyse structurale sont donnés dans ces tableaux.

II-3-1. Méthodes et moyens opératoires développés pour le procédé de démouillage au sol

Le but est de pouvoir contrebalancer la pression hydrostatique, ρgh , due à la hauteur de la colonne de liquide h afin de reproduire artificiellement les conditions de micropesanteur, et en tout cas empêcher le contact liquide-creuset au niveau du front de solidification.

La première méthode consiste à appliquer la différence de pression au moyen d'un contrôleur de pression externe précis connectant les deux volumes de gaz (Figure II-3-1.a) [11]. La seconde, similaire à la première, utilise des jauges de pression absolue et différentielle avec un système de vide et de remplissage de gaz. Ce dernier est connecté aux volumes de l'ampoule qui sont séparés par la colonne de liquide. Ainsi, il est possible de contrôler indépendamment les pressions P_H dans la zone chaude et P_C dans la zone froide (Figure II-3-1.b) [51].

Une troisième méthode consiste à manipuler le champ thermique dans l'enceinte du four et modifier le profil de température dans l'axe de l'échantillon (Figure II-3-1.c) [55]. La pression du gaz dans un volume clos est alors modifiée par la variation de la température selon l'équation d'état d'un gaz parfait : $PV = nRT$. Par exemple, en diminuant la température dans le volume de gaz chaud, la pression P_{HOT} est diminuée afin de réduire la différence de pression $P_H - P_C$ à travers le ménisque.

Contrôler la différence de pression à travers le ménisque est donc une méthode très efficace pour reproduire le démouillage en présence de pesanteur terrestre.

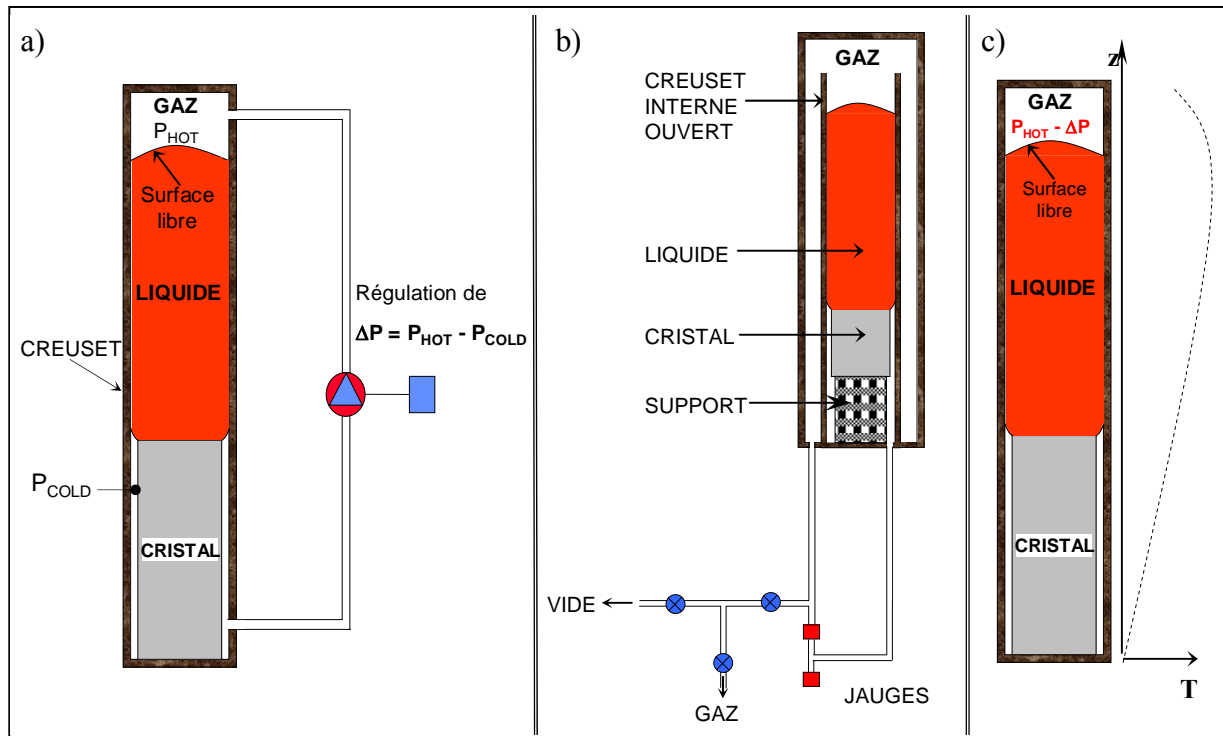


Figure II-3-1. Configuration Bridgman verticale avec contrôle de la différence de pression sur terre: a) utilisation de contrôleur de pression externe [11]; b) utilisation de jauges de mesures de pression absolue et différentielle avec un système de vide et de remplissage de gaz [51] ; c) manipulation du champ de température dans l'enceinte du four [55].

II-3-2. Paramètres expérimentaux gouvernant le démouillage au sol

L'analyse des expériences terrestres est donnée sous forme de tableaux dans l'Annexe I. Cette analyse a permis de dresser une liste des paramètres ayant apparemment une influence sur la réussite du démouillage au sol. Nous ne citerons ici que les principaux.

▪ Le matériau et le creuset :

Les valeurs des angles de contact des semiconducteurs III-V, II-VI et du Ge sont respectivement croissantes pour les creusets en SiO₂, C, BN et pBN (Tableau II-1-2). Ainsi, toute expérience menée sur terre avec des creusets fermés en pBN a révélé du démouillage à la surface des lingots (Annexe I). Des angles apparents proches de 180° ont été mesurés pour le Ge sur pBN [51]. Des monocristaux de CdTe, Ge, Ge_{1-x}Si_x, GaSb et d'InSb ont été produits par démouillage. Il faut donc utiliser un creuset non adhérent pour promouvoir le démouillage.

▪ La géométrie et les dimensions de l'échantillon :

Des cristaux de 9 à 50 mm de diamètre [49] ont été solidifiés quasiment totalement sans contact. Le diamètre des cristaux ne semble pas gouverner le démouillage.

Des creusets dont la géométrie comporte des passages entre des parois obliques (coniques par exemple) et verticales peuvent déstabiliser le démouillage [49]. Des cristaux de Ge ont été

solidifiés avec un espacement constant dans des creusets cylindriques mais pas dans des creusets coniques sous des conditions opératoires identiques [50].

▪ *Procédure expérimentale :*

La reprise sur germe est une étape importante lorsque l'utilisation d'un germe est requise. Il faut éviter d'avoir un espacement trop large entre le creuset et le germe au début de la croissance, autrement le liquide coule dans l'espacement. Il est recommandé de ne pas dépasser 60 à 100 μm [51].

▪ *Atmosphère de croissance :*

Un facteur lié à l'atmosphère de croissance a été identifié comme déterminant pour obtenir du démouillage : la valeur de la pression du gaz de remplissage.

J. Wang *et al.* [53] ont réalisé des expériences intéressantes sur l'influence de la pression d'un gaz de remplissage composé d'un mélange [Ar-10% H_2] sur le démouillage d'InSb. Une série d'expériences a été menée en modifiant la pression du gaz de remplissage entre 100 et 800 mbar au moment du scellement de l'ampoule. Pour une pression de 100 mbar, les cristaux ont solidifié en contact avec le creuset. De 400 à 800 mbar, le démouillage a eu lieu partiellement mais aucun résultat satisfaisant n'a été obtenu. Les meilleurs résultats ont été observés pour une pression de 200 mbar dans une ampoule en silice avec un revêtement en BN. D'après l'Annexe I, le démouillage est principalement réalisable pour une pression de gaz comprise entre 100 et 300 mbar. Il existe donc des valeurs de la pression du gaz de remplissage pour lesquelles le démouillage est difficilement réalisable sur terre.

Par ailleurs, il semblerait que la composition chimique et la pureté du gaz de remplissage interviennent également dans le procédé de démouillage. Duffar *et al.* pour l'InSb [11] ainsi que Balikci *et al.* [50] pour le Ge supposent que l'oxygène gazeux résiduel participe à la réussite du procédé de démouillage au sol. Balikci *et al.* ont d'ailleurs développé une installation expérimentale visant à comparer explicitement l'influence d'un flux d'Ar contenant 1 ppm d'oxygène par rapport à une atmosphère stagnante du même gaz. Ces derniers observent une croissance sans contact pour les atmosphères stagnantes ($e=10\text{ }\mu\text{m}$) qui sont les seuls cas présentant une couche d'oxyde de germanium GeO_2 dans le creuset. Ils supposent que les flux de gaz transportent les réactifs loin de l'interface empêchant la formation de la pellicule d'oxyde.

II-3-3. Morphologie de la surface et qualité structurale des lingots terrestres

La morphologie de la surface des cristaux ayant montré du démouillage est similaire à celle des cristaux solidifiés dans l'espace. On observe à nouveau des rides et des facettes (Figure II-3-2) attestant d'une croissance sans contact au niveau de l'interface de solidification.

Une autre morphologie est souvent observée et désignée par 'îlots' (Figure II-3-3). Ce sont des zones de contact locales dans une surface démouillée étendue. La dimension caractéristique d'un îlot est de 100 à 200 μm pour quelques dizaines de microns d'épaisseur.

La densité de dislocations est également de deux ordres de grandeur inférieure dans les portions démouillées par rapport aux zones de croissance attachée (Figure II-1).

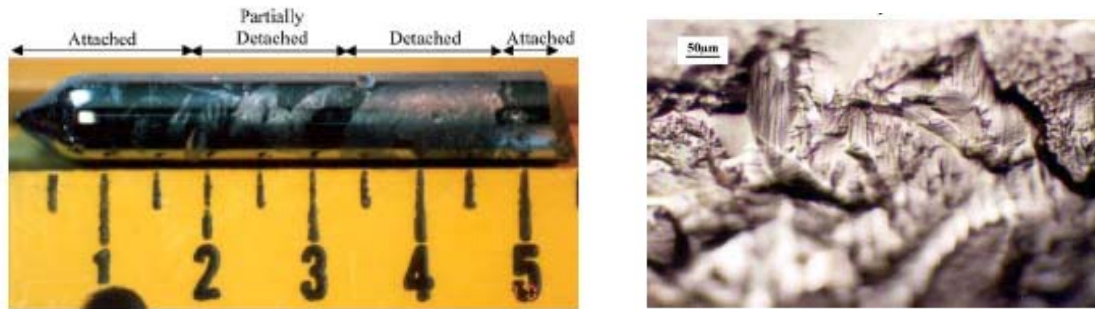


Figure II-3-2. A gauche, photographie d'un cristal d'InSb solidifié dans une ampoule de silice revêtue de BN et scellée sous 200 mbar de [Ar-10% H₂]. A droite, observation au MEB de micro-facettes et de marches observées sur une surface sans contact [53].

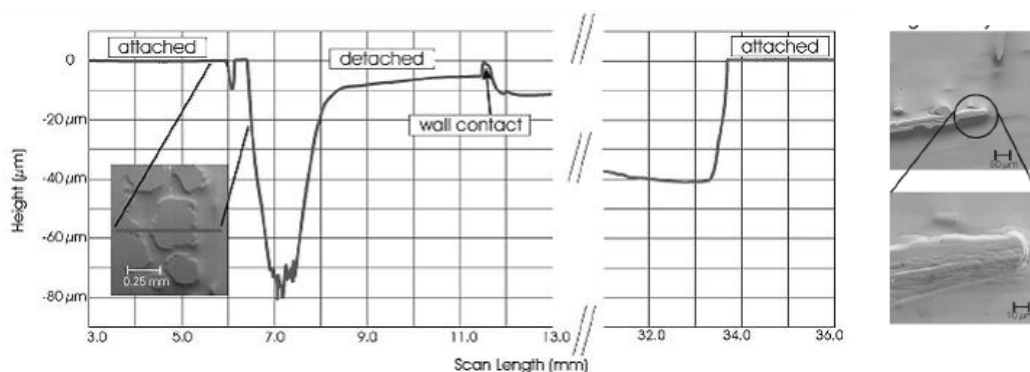


Figure II-3-3. A gauche, observation du profil de surface d'un cristal de Ge:Ga avec un espacement compris entre 10 et 80 μm. A droite, observation au MEB d'îlots de 200 μm de longueur [46].

II-3-4. Conclusion

Les expériences menées sur terre ont permis de mieux cerner les phénomènes mis en jeu lors du procédé de démouillage comparativement à celles menées en micropesanteur. Elles ont été mises au point afin de définir les conditions opératoires optimales pour le contrôle du procédé [51].

D'après ces expériences, le contrôle de la différence de pression à travers le ménisque est indéniablement une méthode sûre pour reproduire le démouillage au sol. Le matériau et le creuset (ainsi que sa rugosité) sont de nouveau identifiés comme des paramètres critiques. De plus, le jeu initial à la reprise sur germe entre le creuset et l'échantillon ainsi que la pression du gaz de remplissage sont également des paramètres importants sur terre.

Le succès des expériences sur des cristaux de 50 mm de diamètre augure du réel potentiel du démouillage pour la production industrielle de cristaux de haute qualité au sol.

Il reste cependant à éclaircir le rôle joué par la contamination, qui a été mis en évidence par Duffar *et al.* [11] et Balıkcı *et al.* [50].

II-4. Modèles théoriques du démouillage

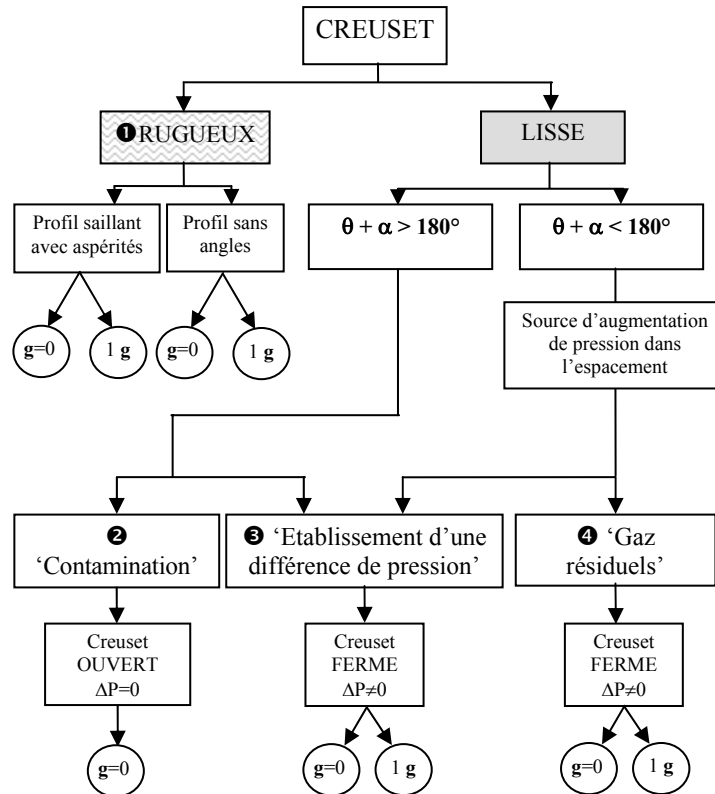


Figure II-4-1. Classification des différentes configurations menant au démouillage. La numérotation permet d'identifier les différents modèles théoriques proposés.

La Figure II-4-1 schématise les différentes configurations connues menant au démouillage et pour lesquelles une explication théorique a été proposée. Cette classification est en premier lieu basée sur la nature du creuset qui forme deux groupes : les creusets à surface rugueuse et ceux à surface lisse dont les interactions diffèrent avec le même liquide semiconducteur. Le dernier groupe est subdivisé en deux groupes définis par la somme des valeurs de l'angle de contact, θ_Y ou θ_{app} , et de croissance, α , du liquide semiconducteur. Les notations 1g et g=0 signifient respectivement : présence et absence de pesanteur terrestre.

II-4-1. Modèle ❶ : les creusets rugueux

Les explications du démouillage dans les creusets rugueux (modèle ❶) sont développées et présentées dans la thèse d'I. Harter [35, 36]. Le démouillage n'est possible que lorsque le liquide ne pénètre pas dans les cavités de la paroi rugueuse du creuset, autrement dit quand la condition de mouillage composite est satisfaite.

Le profil de la surface externe du cristal a été déterminé analytiquement par Harter en schématisant le problème en deux dimensions selon la Figure II-4-2. L'origine du repère est située sur le sommet du second pic (Figure II-4-2.a). Le front de solidification est supposé plan et parallèle à l'axe y.

Notons qu'il y a un bon accord entre la théorie du démouillage et les expériences spatiales pour les creusets rugueux. Le profil de surface du cristal correspond sensiblement à celui calculé par le modèle ❶ (TEXUS 31 et 32, Spacelab D2 et EURECA [43]).

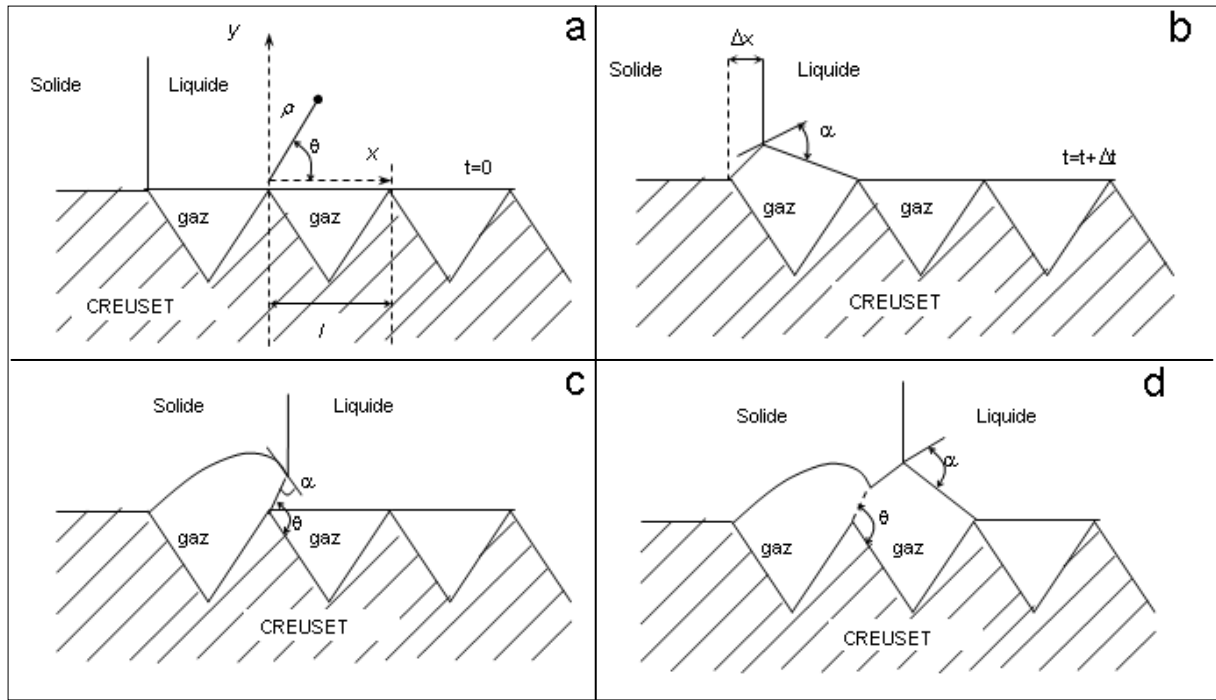


Figure II-4-2. Procédé de démouillage en micropesanteur dans le cas d'un profil à dents de scie. D'après [34].

La courbe définissant le profil du solide est appelée alpha-trajectoire car la tangente en chacun de ses points fait avec la surface du liquide un angle égal à l'angle de croissance α . Il est supposé que le contact du liquide est ponctuel afin de résoudre le problème mathématiquement bien que ce contact soit plus étendu expérimentalement. L'alpha-trajectoire décrit une spirale dont l'expression en micropesanteur est :

$$\rho = l \exp\left(\frac{\theta - \pi}{\tan \alpha}\right) \quad \text{II-4.1}$$

En présence de pesanteur, la trajectoire de solidification correspond également à une spirale.

Le modèle ❶ ne sera plus traité par la suite car il ne fait pas l'objet d'étude dans le présent travail.

II-4-2. Modèle ❷ : 'Contamination' dans un creuset lisse avec $\theta + \alpha > 180^\circ$ en micropesanteur

II-4-2.a Condition de décollement du liquide des parois du creuset

Un simple coup d'œil à la Figure II-4-3 montre que la condition nécessaire et suffisante pour provoquer le détachement du liquide des parois du creuset en micropesanteur est : $\theta + \alpha > 180^\circ$ [56]. La valeur maximale mesurée de l'angle de croissance est celle de l'InSb parmi les matériaux semiconducteurs d'intérêt, et elle vaut 30° (à l'exception de $\alpha_{\text{InP}} = 48^\circ$). Cette condition géométrique se traduit par une valeur minimale de l'angle de contact égale à 150° .

Les données bibliographiques sur les paramètres de mouillage indiquent que peu de liquides semiconducteurs atteignent de telles valeurs d'angle de contact d'Young sur les

matériaux utilisés comme creuset en croissance cristalline (voir tableaux §II-1-5). En revanche, certaines mesures dans des conditions apparemment oxydantes ont donné des valeurs de θ supérieures à 150° . Ces valeurs sont supérieures à celles des angles de contact d'Young θ_Y théoriques. Ceci concerne notamment les travaux expérimentaux de Harter [36] où des angles de contact apparents atteignant 165° ont été observés pour des gouttes de GaSb posées sur différents substrats. Suite à une vibration mécanique du système, l'équilibre de la ligne triple a été modifié et des valeurs cohérentes ont été mesurées ($\theta_Y=124^\circ$). L'hystérésis de mouillage de la surface pourrait expliquer cette incertitude élevée dans les mesures mais les substrats étaient soigneusement préparés : rugosité très faible et homogénéité de composition chimique. L'atmosphère semble être dans ce cas la source de contamination.

Duffar *et al.* [10] ont donc supposé que la contamination du liquide semiconducteur, peut être par l'oxygène, est à l'origine de l'augmentation de θ pour satisfaire la condition $\theta + \alpha > \pi$.

II-4-2.b Cas des creusets ouverts : $P_H - P_C = 0$

En analysant les résultats expérimentaux obtenus en micropesanteur et sur terre, Duffar *et al.* ont proposé une explication théorique sur le phénomène de démoillage dans les creusets lisses [10]. Les hypothèses majeures du modèle sont les suivantes : 1) le démoillage résulte de la nécessaire formation commune d'un espacement constant e et d'un ménisque liquide joignant les deux lignes triples creuset-liquide-gaz et cristal-liquide-gaz (front de solidification) ; 2) les deux lignes triples avancent à la même vitesse au cours de la solidification. Le modèle a pour but de prédire l'espacement e en fonction des divers paramètres géométriques et physiques.

Une configuration de croissance avec un espacement constant et une forme géométrique de ménisque telle que $\theta + \alpha > 180^\circ$ est schématisée sur la Figure II-4-3.

Les deux surfaces libres sont représentées par les arcs AB (ménisque) et PQ. Elles constituent des portions de sphère. Dans ce premier cas, soit les deux volumes de gaz sont connectés soit le creuset est ouvert, d'où $P_H = P_C$.

L'expression de l'espacement e s'écrit :

$$e = r_c \left(\frac{\cos \alpha + \cos \theta}{\cos \theta} \right) \quad \text{II-4.2}$$

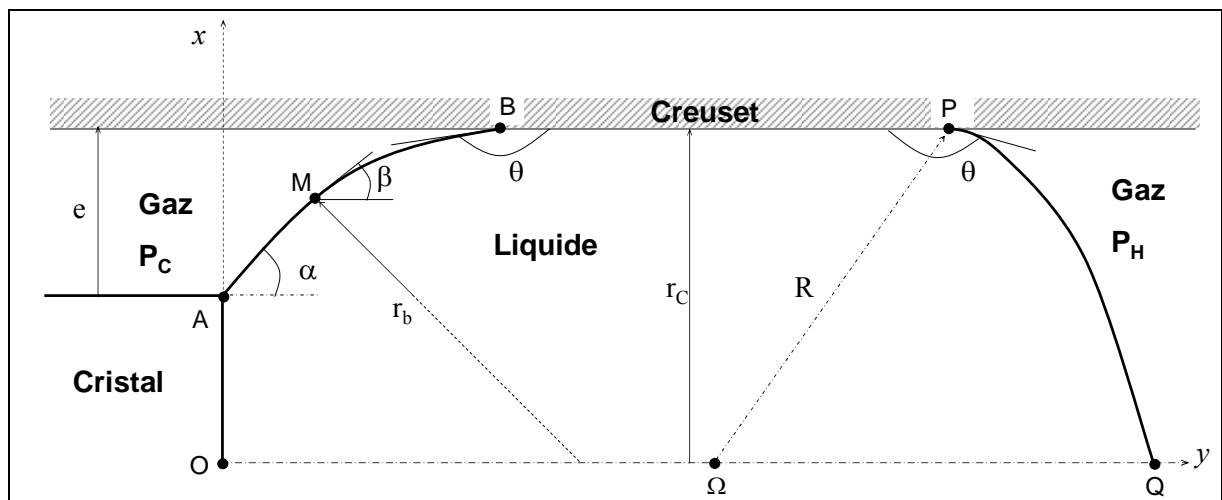


Figure II-4-3. Configuration de croissance en micropesanteur avec $\theta + \alpha > 180^\circ$.

La Figure II-4-4 montre la variation de e en fonction des paramètres de mouillage α et θ pour un cristal de GaSb dans un creuset de 11 mm de diamètre interne (diamètre choisi pour les expériences terrestres menées au cours du présent travail). Les valeurs calculées de e ne sont cohérentes que jusqu'à quelques centaines de microns (200 μm maximum). Notons également que l'espacement est proportionnel au diamètre du cristal.

On observe que pour $\alpha \in [10, 30^\circ]$, θ varie de 178 à 152° pour un espacement maximum de 100 μm . Ces valeurs ne correspondent pas aux angles de contact d'Young mesurés expérimentalement. Duffar *et al.* ont donc supposé que le démouillage d'un cristal en micropesanteur et dans un creuset ouvert n'est possible que lorsque l'angle de contact est artificiellement augmenté. Ils suggèrent alors que la pollution chimique est à l'origine de l'augmentation de θ pour expliquer le démouillage dans ce cas précis.

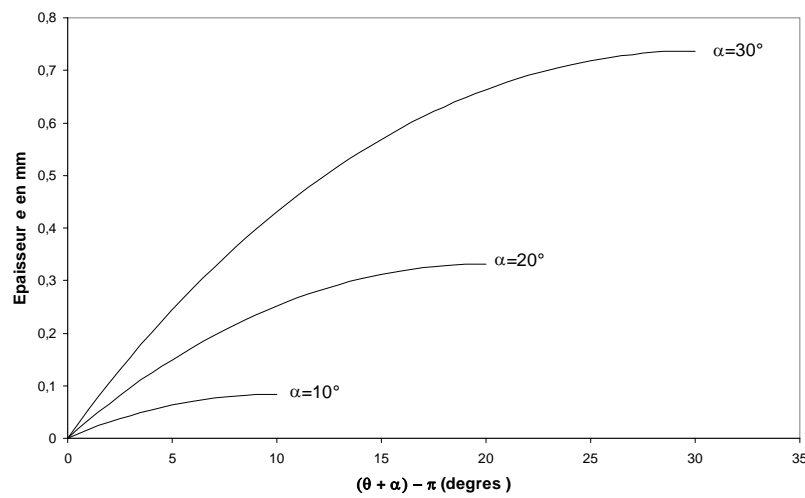


Figure II-4-4. Variation de l'espacement en fonction de la différence $(\theta + \alpha) - \pi$ pour un cristal de GaSb de 11 mm de diamètre en micropesanteur, et avec $P_H = P_C$ et $\theta + \alpha > 180^\circ$. Ces courbes ont été recalculées à partir de [10].

II-4-3. Modèle ③ : 'Etablissement de la différence de pression' dans les creusets lisses avec $\theta + \alpha > 180^\circ$ ou $\theta + \alpha < 180^\circ$

II-4-3.a Présentation du modèle en absence de pesanteur : $g=0$

Considérons le cas de la Figure II-4-3 où il n'y a pas de communication entre les deux volumes de gaz, par exemple si le creuset est fermé. Dans la pratique, cela correspond à l'utilisation d'un creuset en silice scellé à l'intérieur duquel le bain fondu agit comme un bouchon entre les deux volumes de gaz, d'où a priori : $P_H \neq P_C$. L'expression de e s'écrit dans ce cas [10] :

$$e = \frac{r_C \frac{P_H - P_C}{\sigma_{lv}} - 2 \cos \theta - \cos \alpha + \sqrt{\Delta}}{\frac{P_H - P_C}{\sigma_{lv}} - \frac{2 \cos \theta}{r_C}} \quad \text{II-4.3}$$

avec $\Delta = \cos^2 \alpha + 2r_c \frac{P_H - P_C}{\sigma_{lv}} \left(r_c \frac{P_H - P_C}{2\sigma_{lv}} - \cos \theta \right)$

La Figure II-4-5 montre comment varient les valeurs de $P_H - P_C$ pour une épaisseur donnée dans le cas d'un cristal de GaSb de 11 mm de diamètre en micropesanteur. La Figure II-4-6 illustre les différentes formes de ménisques en fonction des valeurs de $\theta + \alpha$ et de $P_H - P_C$.

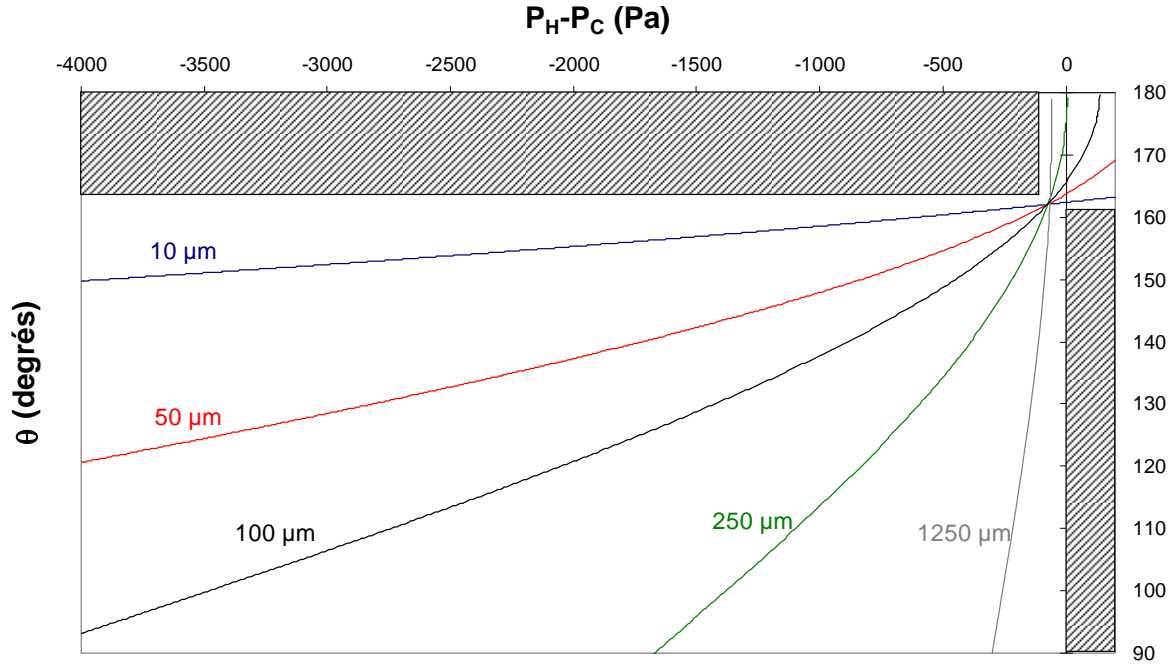


Figure II-4-5. Valeurs de $P_H - P_C$ recalculées à partir de [10] pour obtenir un espacement e en fonction de θ dans le cas de la croissance d'un cristal de GaSb en micropesanteur ($2r_c = 11$ mm, $\sigma_{lv} = 0,45$ J.m⁻², $\alpha = 18^\circ$).

Pour des valeurs négatives de $P_H - P_C$ (de -4000 à -100 Pa) et une valeur fixe de θ , e augmente avec la diminution de la pression P_C . Le ménisque est convexe vu du liquide (Figure II-4-6) et la condition géométrique est $\theta + \alpha < \pi$. Les valeurs de e représentatives des résultats expérimentaux ($e \leq 100$ μm) correspondent à des valeurs négatives de $P_H - P_C$. Si $\theta > 162^\circ$, les valeurs calculées de e sont physiquement impossible (aire hachurée horizontale dans la Figure II-4-5).

Pour les valeurs positives de $P_H - P_C$ (de 0 à 200 Pa) et une valeur fixe de θ , l'espacement e augmente avec la différence de pression $P_H - P_C$. Le ménisque est concave et la condition géométrique est $\theta + \alpha > \pi$. Si $\theta < 162^\circ$, les valeurs calculées de e sont physiquement impossible (aire hachurée verticale dans la Figure II-4-5).

La région des valeurs intermédiaires de $P_H - P_C$ (de -80 à 0 Pa) est caractéristique d'un ménisque convexo-concave. La forme du ménisque adopte en partie celle d'un S (voir Figure II-4-6). La valeur de e diminue fortement avec l'augmentation de $P_H - P_C$ pour un θ donné.

Les trois formes de ménisque dépendant des valeurs de P_H , P_C et de la somme $\theta + \alpha$ sont représentées sur la figure ci-dessous.

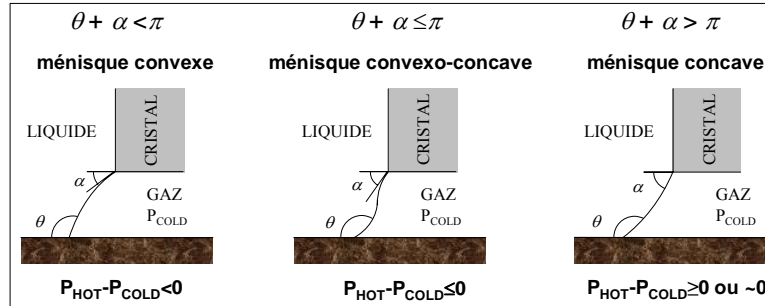


Figure II-4-6. Illustration des différentes formes de ménisque lors du démouillage en fonction de la valeur de la différence de pression $P_H - P_C$ et de $\theta + \alpha$ dans un creuset lisse. D'après [10].

En conclusion, le démouillage d'un cristal « propre » dont l'angle de contact est θ_Y (et donc pour $\theta + \alpha < \pi$) impose d'augmenter la pression du gaz dans le volume froid P_C (valeurs de $P_H - P_C$ négatives) afin d'obtenir des valeurs de e comparables à celles mesurées expérimentalement ($e < 100 \mu m$). Lorsque $\theta + \alpha > \pi$ (modèle 'contamination' ②), la différence de pression $P_H - P_C$ doit être quasiment nulle ou légèrement positive. Il est logiquement plus aisé d'obtenir du démouillage avec des angles de contact élevés lorsque la différence de pression n'est pas contrôlée. Il apparaît également dans la Figure II-4-5 que le démouillage est possible pour des matériaux dont l'angle de croissance est nul et $\theta \approx 180^\circ$, ce qui est le cas des métaux. Cependant, aucun résultat spatial dans la littérature ne montre sans ambiguïté de démouillage lors de la solidification de métaux.

II-4-3.b En présence de pesanteur terrestre : 1g

Sur terre, la pression hydrostatique due à la hauteur du bain fondu n'est plus négligeable. Différentes méthodes sont employées afin de contrebalancer la pression hydrostatique et soutenir le ménisque. Elles sont présentées dans le paragraphe II-3-1.

Duffar *et al.* [11] ont calculé la forme du ménisque en résolvant un système d'équations différentielles représentatif du problème sur Terre. Les calculs réalisés par F. Picca [11] ont permis d'établir un diagramme donnant une gamme de valeurs de $P_C - P_H$ en fonction du rayon du creuset qui répond aux critères de stabilité capillaire du ménisque (voir § II-4-5). Ces calculs ont été appliqués pour un cristal d'InSb. La différence de pression calculée est très proche de la pression hydrostatique aux effets de courbure près.

Palosz a également utilisé ce modèle pour le démouillage du Ge et il y a un bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle [51].

En conclusion, la différence de pression à appliquer au niveau du ménisque est quasiment égale à la pression hydrostatique.

II-4-4. Modèle ④ : 'Gaz résiduels' dans les creusets lisses et fermés

II-4-4.a Principe du modèle

Ce modèle introduit par Wilcox et Regel de l'Université de Clarkson (Etats-Unis) est une variante du modèle ③. Il suppose que l'excès de pression dans l'espacement a pour origine la présence de gaz résiduels à l'intérieur de l'ampoule [57]. Les gaz, préalablement dissous dans

l'échantillon liquide, sont rejetés au niveau de l'interface de solidification pendant la cristallogénèse et transportés vers le ménisque par diffusion et convection thermocapillaire. Ils sont ensuite transportés dans l'espace entre le cristal et le creuset (Figure II-4-7). La pression y augmente jusqu'à atteindre un état stationnaire défini par un espacement constant. L'espacement stationnaire est atteint lorsque la quantité d'espèces volatiles transportée au travers du ménisque est égale à celle nécessaire pour maintenir une pression de gaz satisfaisant la condition d'équilibre mécanique du ménisque. Dans la littérature, cette description du phénomène est désignée par « *detached solidification* » ou « *detachment* ».



Figure II-4-7. Principe du modèle "*detached solidification*": les gaz dissous sont rejetés à l'interface de solidification et transportés dans l'espace à travers le ménisque pour y augmenter la pression.

II-4-4.b Modèle numérique 'Moving Meniscus Model'

Popov *et al.* [58] ont développé un modèle numérique désigné par 'Moving Meniscus Model' afin de déterminer l'espacement à l'état stationnaire lors du « *detachment* ».

L'étude de l'état stationnaire a été réalisée par la résolution des équations de l'hydrodynamique et de conservation des espèces chimiques avec des champs de vitesse et de concentration de gaz dans la phase liquide indépendants du temps. La convection Marangoni résultant du gradient de tension de surface sur le ménisque est prise en compte.

Les auteurs obtiennent l'expression de l'espacement à l'état stationnaire e_{es} :

$$e_{es} = \frac{\left[\frac{RT_{avg}}{V_c} j_{mol} - 2\sigma_{lv} \cdot \cos\left(\frac{\alpha - \theta}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{\alpha + \theta}{2}\right) \right]}{p_m} \quad \text{II-4.4}$$

Avec T_{avg} la température moyenne dans l'espace, V_c la vitesse de solidification, p_m la pression de gaz au-dessus de la colonne de liquide et j_{mol} le flux total de gaz traversant le ménisque.

Les calculs numériques ont été appliqués à la croissance de l'InSb. Les paramètres variables sont l'inverse de la longueur de diffusion V_c/D (D est le coefficient de diffusion), la pression de gaz résiduels au-dessus de la colonne de liquide p_m , les coefficients de ségrégation k et de Henry H des espèces volatiles et les paramètres de mouillage α , θ et σ_{lv} [59]. Les principales conclusions sont les suivantes :

- Les valeurs d'espacement stationnaire calculées sont de 1 mm environ pour une température moyenne de gaz dans l'espace de 800 K et des valeurs constantes des paramètres α , θ et σ_{lv} . Ces valeurs d'espacement sont largement supérieures aux valeurs expérimentales.
- Une vitesse de solidification faible favorise la croissance sans contact.
- Le champ de concentration des espèces volatiles dépend de l'inverse de la longueur de diffusion V_c/D . Au voisinage de l'interface de solidification, il augmente proportionnellement avec p_m et diminue avec le coefficient de ségrégation k . Une

vitesse de solidification élevée réduit la longueur de diffusion. Lorsque cette dernière est inférieure à la longueur du ménisque, il y a rétro-diffusion du gaz dans le liquide.

- Une pression de gaz résiduels dans l'ampoule trop faible est insuffisante pour atteindre l'état stationnaire.
- Les valeurs limites de V_c et p_m dépendent de celles du coefficient de diffusion des gaz D dans le liquide, de k et des paramètres α , θ et σ_{lv} .
- La convection Marangoni modifie les champs de vitesse et de concentration au voisinage du ménisque mais influe peu sur la dimension de l'espacement à l'état stationnaire. Elle n'influe donc pas de manière significative sur l'intégration des gaz dans l'espacement qui sont transportés au travers du ménisque.
- L'espacement à l'état stationnaire augmente pour des valeurs croissantes des angles de contact θ et de croissance α , mais diminue logiquement pour des valeurs croissantes de σ_{lv} .

Afin d'obtenir une croissance sans contact, les auteurs préconisent donc d'utiliser un liquide semiconducteur avec un angle de contact élevé sur les parois de l'ampoule, de remplir l'ampoule avec un gaz inerte et de maintenir le liquide pendant une longue période avant la cristallogénèse (pour favoriser la dissolution des gaz et leur diffusion vers le ménisque).

Dans une autre étude, les mêmes auteurs étudient l'influence de la convection dans le bain liquide sur le démouillage [60]. Le mouvement de convection dans le liquide est lié à la forme de l'interface. Les calculs numériques indiquent qu'une interface de solidification convexe (vue du liquide) favorise la croissance sans contact jusqu'à un certain niveau de convection. Selon les auteurs, la technique Bridgman-Stockbarger utilisant une zone adiabatique est la plus efficace. Ils ont déterminé une série de conditions favorables à la croissance sans contact en fonction de la configuration expérimentale (profil thermique et niveau de gravité).

La solidification sans contact de l'eau a également été étudiée numériquement à l'aide du 'Moving Meniscus model' [61]. Il y a de nombreuses différences entre les résultats prédits pour l'InSb et l'eau, car leurs propriétés de mouillage sont différentes. La quantité de gaz dissous dans l'eau est insuffisante pour obtenir une croissance sans contact, ce qui est en accord avec leurs résultats expérimentaux [54].

En conclusion, ce modèle numérique a été développé pour déterminer les paramètres critiques dans le démouillage décrit par le modèle « *detachment* ». Les paramètres clés de ce modèle sont les paramètres de mouillage (θ , α et σ_{lv}) et ceux participant dans les phénomènes de transfert de masse (vitesse de solidification, coefficients de ségrégation, de diffusion et de Henry des espèces gazeuses et convection). Les auteurs ont calculé des valeurs critiques pour chacun de ces paramètres afin de satisfaire l'état stationnaire. Cependant, les valeurs numériques d'espacement sont bien trop élevées. Elles sont de l'ordre du millimètre alors que les valeurs expérimentales n'excèdent pas 70 μm . De plus, le modèle prévoit une vitesse de croissance critique qui n'est pas observée expérimentalement [44].

II-4-4.c Modèle analytique basé sur l'analyse adimensionnelle du bilan des flux de gaz dans un creuset fermé

Le travail le plus récent d'Y. Wang *et al.* [62] concerne l'analyse adimensionnelle du bilan des flux de gaz dans le voisinage du front de solidification et de l'espacement dans un

creuset fermé. Les conclusions relatives à l'influence des paramètres physiques restent sensiblement similaires à celles du calcul numérique (cf. § II-4-4.b). En outre, les valeurs d'espacement calculées sont toujours élevées (plusieurs centaines de micromètres). Le modèle a été appliqué en Annexe II afin d'exploiter nos résultats expérimentaux présentés au chapitre suivant.

II-4-5. Analyse de la stabilité dynamique du procédé de démouillage

Les résultats expérimentaux montrent une stabilité remarquable du phénomène de démouillage (e est constant sur plusieurs centimètres).

Les modèles théoriques ②, ③ et ④ emploient la méthode d'analyse de stabilité dynamique de Lyapunov [63] pour étudier la réponse du système à des perturbations infinitésimales des paramètres gouvernant le démouillage. Nous avons réalisé une partie des calculs nécessaires à l'étude de la stabilité pour les modèles ③ et ④ car des erreurs de calculs ont été identifiées dans les publications. La description de la méthode d'analyse de stabilité de Lyapunov, son application aux différents modèles et les conclusions relatives au démouillage sont données en Annexe III.

Les auteurs ont essentiellement étudié la stabilité des modèles ③ et ④ en microgravité car le problème est plus facile à résoudre et en partie au sol.

Les conclusions du modèle ③ sont :

- Le ménisque doit être impérativement concave [10].
- Des conditions apparaissent sur $P_H - P_C$ dont certaines valeurs stabilisent fortement le procédé mais cette différence de pression doit être régulée à $\pm 1\%$ [11].
- Une étude détaillée [64], prenant en compte diverses hypothèses d'échanges thermiques [63], montre que le phénomène est intrinsèquement stable dans la plupart des cas en micropesanteur, ce qui est en bon accord avec les observations expérimentales.

Concernant le modèle ④ [65], il apparaît que :

- La stabilité du procédé dépend de la longueur de l'espacement.
- Les mécanismes de transfert de masse à travers le ménisque stabilisent la croissance sans contact.
- Les transferts de chaleur au voisinage de l'interface de solidification ne déstabilisent pas le procédé.

Une conclusion importante de ces études est que les modèles mettant en œuvre un ménisque libre sont à même de rendre compte de la remarquable stabilité du phénomène observé expérimentalement, tant en micropesanteur qu'au sol.

II-5. Comparaison entre les modèles et les résultats expérimentaux

Deux équipes scientifiques (Duffar *et al.* [10, 11, 34], et Wilcox, Regel *et al.* [57-62, 65]) ont fortement contribué à expliquer qualitativement et quantitativement le démouillage appliqué à la technique de solidification Bridgman verticale dans différentes configurations expérimentales en micropesanteur et au sol.

La première conclusion commune à toutes les explications théoriques est que la croissance d'un cristal sans contact avec les parois du creuset a pour origine l'existence d'un ménisque liquide joignant les deux lignes triples et d'un espacement constant. La ligne de contact creuset-liquide-gaz est supposée se déplacer à la même vitesse que le front de solidification. Chaque modèle permet de calculer la valeur de cet espacement constant.

Le modèle ④ ne s'applique que pour des creusets fermés et n'explique donc pas les résultats obtenus pour des creusets ouverts.

Enfin, seul le modèle contamination traite des cas où l'angle de contact est artificiellement augmenté (θ_{app}). Or, de nombreux résultats expérimentaux, notamment en condition de micropesanteur et dans des creusets ouverts, ne peuvent s'expliquer que par l'augmentation de θ_{app} .

Il semble néanmoins que les deux modèles aboutissent à des conclusions similaires : des valeurs d'angle de contact et de croissance élevées favorisent la croissance sans contact et les perturbations dues aux transferts thermiques ne déstabilisent pas le procédé. Le phénomène semble être stable dans différentes configurations thermiques et géométriques.

II-5-1.a Influence de la valeur des angles de contact et de croissance

La dépendance du démouillage vis-à-vis des valeurs d'angle de contact est vérifiée sur terre. A titre d'exemple, Palosz [51] a obtenu le démouillage complet de cristaux de Ge dans des creusets en pBN (nitrure de bore pyrolytique). Dans les mêmes conditions expérimentales, il n'a pas obtenu de démouillage avec des creusets en silice, graphite ou nitrure de bore. Il a certainement développé l'installation expérimentale la plus performante pour reproduire le démouillage du Ge sur terre à l'aide de contrôleurs de pression très précis.

L'auteur estime que les valeurs des angles de contact apparents sont comprises entre 139 et 180° (le revêtement n'est apparemment pas lisse car le procédé de dépôt du pBN n'est pas totalement maîtrisé). Des valeurs de θ proches de 180° tendent indéniablement à faciliter le procédé.

En condition de micropesanteur, le démouillage est observé plus fréquemment pour des ampoules en silice avec un revêtement de carbone grâce auquel les angles de contact sont aussi augmentés.

De manière générale, plus les valeurs des angles de contact et de croissance sont élevées, plus il est facile d'obtenir du démouillage au sol et en micropesanteur. Il y a donc un bon accord entre les modèles et les résultats expérimentaux.

II-5-1.b Influence de la vitesse de solidification

La vitesse de solidification est un paramètre-clé uniquement pour le modèle ④ (« gaz résiduels »), car elle influe sur la quantité de gaz rejetée à l'interface. Or, au cours de l'expérience sur la croissance de CdTe :Zn, Vn lors de la mission STS 95 [44], un échantillon a été solidifié en 5 minutes au lieu de 10 heures suite à une panne du four. La vitesse de solidification a atteint environ 500 mm/h au lieu de 1 mm/h. Le creuset en silice contenait une rainure usinée à la surface des parois internes qui permettait de connecter les deux volumes de gaz et d'être dans la configuration $P_H = P_C$. Le démouillage a partiellement eu lieu. Ni la différence de pression, $\Delta P = P_H - P_C$, ni la valeur de la vitesse de solidification, V_C , ne semblent alors avoir un effet sur le démouillage en micropesanteur. Ainsi, l'explication du phénomène de démouillage ne peut pas être basée uniquement sur l'efficacité du transport des gaz dissous dans l'espace.

II-5-1.c Influence de la différence de pression

Palosz [51] a publié des résultats impressionnants dans la mesure où il fournit pour chaque cristal un profil de surface (donnant la valeur de e) avec le profil de la différence de pression appliquée sur le ménisque ΔP_m correspondant. Il y a un très bon accord entre les valeurs théoriques de ΔP_m calculées par le modèle ③ ‘établissement d’une différence de pression’ et les valeurs d’espacement mesurées en fonction des valeurs de θ et α .

Par ailleurs, l’utilisation d’un piston au-dessus du liquide prévient toute possibilité d’obtenir du démouillage dans le cas d’un creuset fermé en micropesanteur [66-80]. En effet, le piston augmente significativement la pression dans le liquide si bien qu’il paraît impossible d’atteindre l’équilibre mécanique pour le ménisque, en accord avec les modèles théoriques.

II-5-1.d Influence de la contamination ?

En micropesanteur, il a déjà été mentionné que de nombreux lingots étaient recouverts par un film d’oxyde.

De plus, l’analyse des résultats expérimentaux sur terre nous mène également à nous poser la question de l’effet de la contamination par l’atmosphère. Des résultats probants sur terre ont été publiés pour le Ge, le GaSb et l’InSb mais sous des atmosphères de croissance différentes (Annexe I).

A l’instar de Palosz [51], Volz *et al.* [47] ont obtenu du démouillage complet pour le Ge sous une atmosphère réductrice composée d’un mélange [Ar-4% H₂]. J. Wang *et al.* [53] ont également obtenu le démouillage d’InSb sur terre dans une atmosphère réductrice [Ar-10% H₂]. Ces résultats ont été obtenus principalement grâce à l’emploi de creusets en pBN et concordent bien avec ceux prédits par le modèle ③. Il est donc possible d’obtenir du démouillage dans une atmosphère réductrice à condition d’utiliser un revêtement anti-adhérent tel que le pBN, car l’angle de contact augmente.

Par contre, Dold *et al.* [46] ont obtenu du démouillage complet sur terre pour le Ge dans un creuset en silice sans revêtement qui contenait uniquement de l’argon. Ce résultat n’a été obtenu ni par le contrôle de la différence de pression à travers le ménisque, ni par la modification du champ de température dans le four. Rappelons que les angles de contact des semiconducteurs sur SiO₂ sont parmi les plus faibles (voir Tableau II-1-2). Les modèles ③ et ④ ne sont alors pas adéquats pour expliquer ce résultat. Si l’on se réfère aux quatre modèles existants (Figure II-4-1), seul le modèle ② (‘contamination’) permet de les justifier. Apparemment, l’emploi d’une atmosphère non-réductrice a permis d’obtenir du démouillage. Etant donné que l’installation n’était pas pourvue de purificateur, nous pouvons supposer dans ce cas précis que la contamination provient de l’atmosphère.

De même, Duffar *et al.* [11] ont obtenu du démouillage sur de l’InSb en utilisant un système de contrôle de la différence de pression externe. Le creuset était constitué uniquement de silice et scellé sous argon. Les auteurs ont précisé que l’étanchéité du système présentait quelques défauts et ont identifié un film d’oxyde à la surface des échantillons.

Balikci *et al.* [50] ont étudié l’effet de l’activité de l’oxygène sur la croissance sans contact Bridgman du Ge. Selon les auteurs, l’oxygène aide au démouillage des cristaux de Ge.

L’hypothèse du film d’oxyde a été étudiée par Pouchot [81] mais la difficulté d’interprétation de la caractérisation de surface des échantillons ne permet pas de valider cette hypothèse.

D’après ces différents résultats, nous pouvons conclure que la contamination chimique intervient aussi sur terre lors du phénomène de démouillage.

II-6. Conclusion

Cette revue bibliographique offre désormais la possibilité de définir les nouvelles directives de recherche au sujet du démouillage :

- On peut s'appuyer sur les deux modèles théoriques qui sont finalement complémentaires. Les résultats expérimentaux en micropesanteur comme sur terre s'accordent bien généralement avec les tendances prédites par les modèles. Toutefois, il est de première nécessité de vérifier l'hypothèse commune à ces modèles qui s'appuie sur l'existence d'un ménisque délimité par les deux lignes triples (solide/liquide/gaz et creuset/liquide/gaz) qui se déplacent à la même vitesse. L'objectif du travail expérimental est donc de mettre au point un dispositif permettant d'observer le ménisque de visu.
- L'hypothèse de l'effet de la contamination doit être également examinée au moyen d'expériences mettant en œuvre l'influence de la pression partielle d'oxygène sur le démouillage de matériaux semiconducteurs.
- Enfin, le modèle ④, 'gaz résiduels', repose sur l'efficacité du transport des espèces volatiles rejetées à l'interface de solidification dans l'espace. Ce mécanisme participe certainement à la stabilité du démouillage mais n'est pas le mécanisme primordial car il n'explique en rien les cas en creuset ouvert. Par ailleurs, la valeur de la vitesse de solidification ne semble pas être si critique contrairement à la pression du gaz de remplissage au sol. L'influence des transferts de gaz dissous sur le démouillage doit être clarifiée. L'utilisation de l'hydrogène [H₂] dans le gaz de remplissage, qui se dissout facilement dans le liquide, est un moyen d'étudier cette problématique.

L'originalité du travail de recherche de cette thèse est donc d'analyser l'influence du paramètre atmosphère indépendamment des autres paramètres de contrôle (qui ont été pleinement étudiés). Il est évident que l'outil théorique pour étudier cet aspect pollution est la thermodynamique chimique avec laquelle seront analysées nos expériences. Ainsi, cette démarche apportera de nouvelles informations nécessaires à la compréhension des expériences spatiales et terrestres dans certaines conditions (notamment lorsqu'il y a communication entre les volumes de gaz : $P_H = P_C$).

Secondairement, la revue a permis de définir les critères de validation d'une croissance sans contact par l'identification de la morphologie de surface. Ces derniers vont être utiles pour l'analyse de nos lingots dans le chapitre expérimental.

CHAPITRE III

EXPERIENCES DE DEMOUIILLAGE SOUS ATMOSPHERES CONTROLEES

Ce chapitre décrit les expériences effectuées pour améliorer la compréhension du démouillage : observation de visu de l'interface de solidification et du ménisque, et effet des gaz dans l'ampoule de solidification. Les objectifs principaux sont d'étudier l'effet de la contamination par l'atmosphère sur le démouillage et de comparer les résultats obtenus aux modèles théoriques pour confirmer les hypothèses de base et les compléter.

Ces expériences ont été réalisées avec des antimoniures d'indium, InSb, et de gallium, GaSb. Ce sont des matériaux modèles car le laboratoire n'est pas équipé pour synthétiser ou solidifier du CdTe. Afin de pouvoir observer le comportement de l'échantillon, les creusets seront en silice transparente. Le démouillage a déjà été obtenu pour ces matériaux (cf. chapitre II) mais dans des conditions qui laissaient supposer des effets de contamination.

Une première partie du travail expérimental consiste à synthétiser les échantillons. La préparation des échantillons, des creusets puis des lingots est une étape primordiale pour les expériences de démouillage, particulièrement dans le cadre d'une étude sur l'effet de la contamination chimique par l'atmosphère gazeuse. Les procédures de nettoyage chimique ont été définies et affinées à partir de celles publiées dans la littérature et appliquées de manière identique afin d'éliminer toute éventuelle contribution par d'autres sources de contamination (creuset et échantillon).

La seconde partie s'intéresse à l'observation du ménisque lors de la solidification grâce au développement d'une installation expérimentale réalisée lors du présent travail. L'observation in-situ de la solidification vise à identifier le ménisque liquide et à analyser sa stabilité dans les conditions de température, pression et physico-chimie données pour chaque expérience. Cette partie traite également de l'influence de la pollution chimique par la réalisation d'expériences de solidification sous des atmosphères gazeuses de composition chimique différente.

Enfin, l'exploitation des résultats nous permettra de revenir sur les fondements des modèles théoriques décrivant le démouillage, et de développer les bases d'explications intégrant les mécanismes physico-chimiques qui impliquent l'oxydation dans le procédé de démouillage.

III-1. Synthèse des alliages de GaSb et d'InSb

Les charges utilisées pour les expériences de démouillage sont élaborées au sein du laboratoire SIMAP-EPM. Le but du dispositif est de pouvoir synthétiser des alliages à composition équimolaire. Le dispositif de synthèse a été mis au point pendant la thèse d'A. Mitric [82]. Cependant, le circuit de pompage ainsi que le groupe à vide ont été modifiés afin d'améliorer la qualité du vide lors de la préparation des charges dédiées aux expériences de démouillage. La procédure de nettoyage de l'ampoule est également différente. La description des étapes de préparation des charges, des échantillons puis des creusets est nécessaire, car nous avons observé qu'elles sont déterminantes pour contrôler le démouillage. De plus, elles ont été affinées au cours de cette thèse afin de définir un protocole unique pour l'ensemble des charges et des creusets.

Les réactions de synthèse de GaSb et d'InSb à partir des éléments purs sont endothermiques et nécessitent de longues durées afin d'obtenir un composé homogène. De plus, les propriétés physiques des éléments purs compliquent le procédé de synthèse : l'antimoine, étant plus dense que le gallium, tombe au bas du creuset, et la basse température

de fusion du gallium relativement à celle de l'antimoine entraîne la dissolution puis la formation d'antimoniure pouvant empêcher la réaction des produits restants.

La technique développée au laboratoire emploie l'induction électromagnétique qui présente l'avantage de combiner deux effets. Le premier est le chauffage par effet Joule généré par la circulation de courants induits dans les métaux. Le second est le brassage électromagnétique qui accentue l'homogénéisation du liquide et améliore la réaction chimique entre les éléments. Ainsi, le temps d'homogénéisation et de réaction des éléments est fortement réduit par rapport aux techniques de mélange mécanique des éléments : sa durée est de 3 heures [82] au lieu de 17 heures [83].

III-1-1. Préparation des creusets pour la synthèse des charges

La synthèse de charges de GaSb et d'InSb est réalisée à l'intérieur de tubes en verre de silice transparente produits par Heraeus (qualité Heralux) et fournis par la société Mondiaquartz. La qualité Heralux est quasiment exempte de stries et de bulles. Grâce à leur structure homogène, leurs dimensions sont assez régulières. Le verre de silice transparente diffère du quartz cristallin par son état vitrifié et supporte mieux les grandes variations de température grâce à son coefficient de dilatation peu important (5.10^{-7} K^{-1}). Cette propriété est essentielle pour le scellement des tubes après leur préparation. Les tubes ont une longueur de 500 mm et des diamètres internes et externes de 11 et 15 mm respectivement avec une incertitude de $\pm 0,3 \text{ mm}$.

Une première procédure de nettoyage est réalisée par Mondiaquartz en deux étapes : 1) ils appliquent un nettoyage « process » composé d'un bain décontaminant adapté au polluant en salle propre (la solution spécifique est confidentielle), 2) ils appliquent un nettoyage en salle blanche classe 100 sous flux qui est un nettoyage de sûreté et garantit la propreté des pièces. Les pièces sont séchées par extraction d'air dans des armoires en salle blanche, et y sont emballées dans des sacs en polyéthylène anti-poussière. Les pièces sont reçues au laboratoire avec un certificat de conformité.

Lorsque le tube de silice a été stocké plus de 4 semaines, une nouvelle procédure de nettoyage est appliquée. Avant chaque élaboration, le tube est nettoyé par une solution de (40% HF+10% H_2O_2 +50% H_2O) pendant dix minutes, puis rincé à l'eau désionisée et à l'éthanol pur, et enfin séché à l'air chaud. Le dégazage du tube est effectué sous vide secondaire en chauffant à l'aide d'un chalumeau pendant plusieurs minutes puis d'un élément chauffant enroulé autour du tube pendant plusieurs heures.

III-1-2. Préparation et synthèse des charges

Les charges sont préparées à partir du gallium, de l'indium et de l'antimoine de pureté électronique 6N fournis par Wafer Technology Ltd. (Royaume-Uni).

Avant l'élaboration, des morceaux d'indium et d'antimoine sont nettoyés pour supprimer les oxydes à leur surface selon les procédures suivantes :

- Les morceaux d'indium sont immergés dans une solution d'acide nitrique (HNO_3 -65%) pendant quelques secondes, rincés à l'eau désionisée et à l'éthanol pur, puis séchés sous souffle d'air tiède.
- Les morceaux d'antimoine sont immergés dans un bécher contenant une solution d'acide chlorhydrique (HCl -35%), le nettoyage est effectué en versant goutte à goutte du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 -30%) dans le bécher à l'aide d'une burette jusqu'à la coloration verte de la solution (dégagement de vapeurs de $[\text{Cl}_2]$ qui est très toxique).

Les morceaux d'antimoine sont ensuite rincés quatre fois avec (HCl-35%), puis rincés à l'eau désionisée pour neutraliser le pH et enfin à l'éthanol pur.

Le gallium, livré sous forme de barreau, est fondu dans un bain-marie, puis versé dans le fond du tube en silice à l'aide d'une pipette.

Le tube est ainsi rempli soit de gallium soit d'indium pour élaborer respectivement du GaSb ou de l'InSb, puis mis sous vide secondaire. Lorsque la pression dans le tube atteint une valeur d'environ 10^{-5} mbar, le tube est chauffé au chalumeau pour fondre et dégazer le gallium ou l'indium liquide jusqu'à élimination des différentes bulles présentes dans le liquide. Après refroidissement, la quantité appropriée d'antimoine est ajoutée afin d'obtenir la stoechiométrie de chaque composé (Figure III-1-1.a). La proportion équimolaire est (1:1) pour l'InSb et le GaSb. Typiquement, il faut environ 25 g de gallium avec 44 g d'antimoine pour un barreau de 120 mm de GaSb, et 32 g d'indium avec 34 g d'antimoine pour un barreau de même longueur d'InSb.

Le tube contenant les deux matériaux est à nouveau mis sous vide secondaire puis scellé.

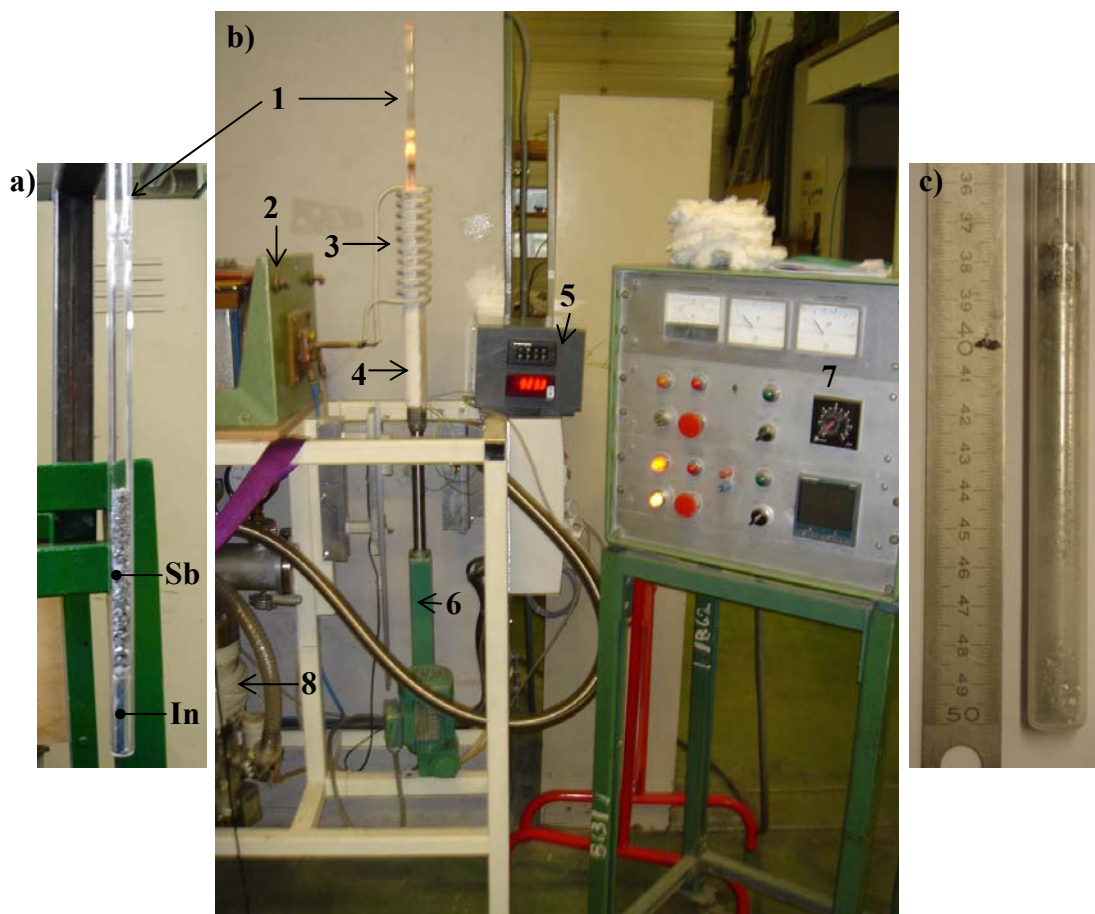


Figure III-1-1. a) Photographie d'un creuset en silice scellé sous vide secondaire contenant de l'In et du Sb purs avant la fusion par induction ; b) Dispositif expérimental d'élaboration des charges polycristallines d'InSb et de GaSb : 1-creuset en silice scellé, 2-coffret générateur, 3-inducteur, 4-support en monalithe, 5-afficheur de température des thermocouples de type K, 6-moteur pour tirage mécanique, 7-boîtier de commandes , 8-pompe à diffusion remplacée par une pompe turbo-moléculaire pour les expériences concernant la pureté de l'atmosphère, c) charge polycristalline d'InSb dans un creuset en silice après élaboration.

Le système à induction est constitué d'un inducteur en tube de cuivre qui entoure un support en monalithe (céramique à base de silicate de calcium résistant à 1200°C à l'air)

contenant le creuset en silice et la charge (l'induit). Cette pièce en monalithe joue le rôle d'isolant thermique.

Le courant alternatif de moyenne fréquence (20 kHz) circule dans l'inducteur afin de générer le champ magnétique alternatif dans la charge nécessaire au chauffage et au brassage par induction. L'épaisseur de peau électromagnétique δ , qui correspond à l'épaisseur du volume de l'induit où la chaleur est générée par effet Joules, vaut 3,5 mm ce qui permet d'avoir un brassage efficace dans le liquide ($\delta \geq 1/4$ du rayon du creuset). En considérant le rendement de l'induction et celui du réseau du circuit oscillant, le rendement total est de 30% environ. Ainsi, la puissance de chauffage par induction dans l'échantillon est environ de 650 W pour une température comprise entre 900 et 950°C. Cette température est supérieure à celle de la fusion de GaSb, de l'InSb et de Sb et inférieure à celle de la fusion de la silice.

La Figure III-1-2 représente trois charges de GaSb et une charge d'InSb élaborées par induction magnétique. Il est important de préciser que les charges de GaSb sont plus faciles à extraire que les charges d'InSb après leur élaboration. Certaines charges d'InSb adhèrent fortement aux parois de la silice. Elles se cassent lors de leur extraction, ce qui est rarement observé avec les charges de GaSb.

La Figure III-1-2.a montre une charge de GaSb avec une surface brillante au milieu et rugueuse à chaque extrémité. Il est surprenant d'apercevoir, dès l'élaboration, des surfaces dont l'aspect est révélateur d'une croissance sans contact. Il est donc possible d'observer a posteriori involontairement du démouillage dès l'élaboration de la charge.

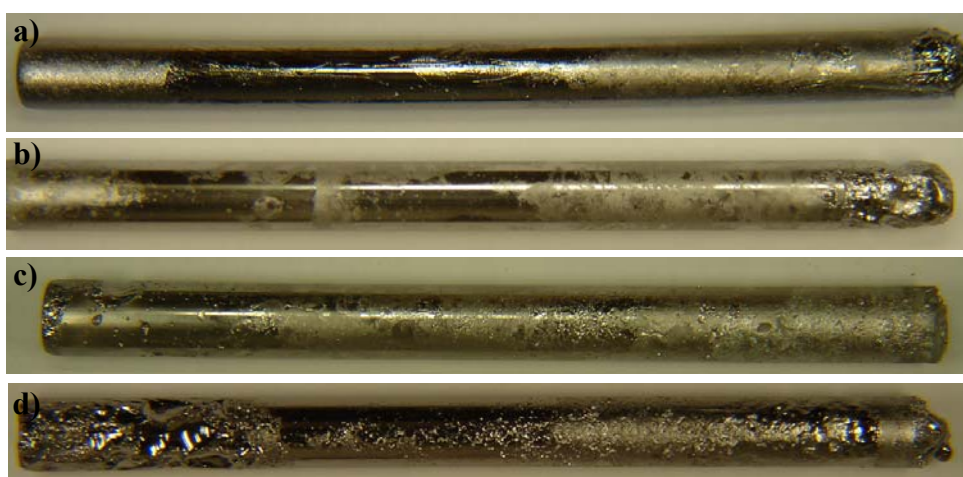


Figure III-1-2. Photographies de plusieurs charges polycristallines de GaSb (a-c) et d'une charge d'InSb (d) élaborées par induction électromagnétique au laboratoire SIMAP-EPM. Les longueurs varient de 120 à 140 mm pour un diamètre de 11 mm.

III-1-3. Analyse chimique des charges préparées

Plusieurs techniques de caractérisation structurales et chimiques ont été utilisées sur des charges de GaSb et de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ pour évaluer leur stœchiométrie par Mitric *et al* [82] : l'émission de rayons X induite par particules chargées PIXE, les techniques associées à la Microscopie Electronique à Balayage (*Wavelength Dispersive X-ray-WDX* et *Energy Dispersive Spectroscopy-EDS*) et la diffraction X. Les mesures d'analyse quantitative par la méthode PIXE ont donné une composition très proche de la stœchiométrie pour le GaSb : avec Ga $49 \pm 0,49$ et Sb $51 \pm 0,51$ (mol%) en bas d'un échantillon. Un excès d'antimoine plus

conséquent est mesuré à l'extrémité de l'échantillon avec une concentration de $54 \pm 0,54$ (mol%) sans précipités et sans inclusions détectables. Ces résultats ont été confirmés par les mesures EDS avec Ga 48 ± 2 et Sb 51 ± 2 (mol%) en bas de l'échantillon et Sb 54 ± 2 (mol%) dans la partie supérieure [84]. Des mesures WDX ont également démontré une stœchiométrie satisfaisante.

Au cours de cette thèse, seule la méthode EDS a été employée au Consortium de Moyens Technologiques de Caractérisation (CMTC-INPG) pour évaluer la bonne stœchiométrie des charges élaborées au laboratoire. L'analyse EDS peut être quantitative, bien que l'analyse d'un spectre ne soit pas triviale. Le grand avantage de cette technique par rapport au WDS est que l'on peut obtenir un spectre contenant tous les éléments présents en une seule acquisition (il faut faire attention tout de même à la limite de détection pour les éléments légers notamment et aux interférences de raies). Une analyse qualitative est réalisée par la détermination des éléments présents dans la cible grâce à l'identification des rayonnements caractéristiques présents dans le spectre collecté. L'analyse quantitative est réalisée par le traitement des spectres à l'aide de la procédure « PHI(RhoZ) ». Les étalons proviennent de la bibliothèque du CMTC.

Les résultats pour le GaSb sont : Ga $52,7 \pm 2$ et Sb $47,3 \pm 2$ (at%) dans le bas d'un échantillon de GaSb. Cette moyenne est effectuée sur 6 points de mesures pour chaque coupe transverse. Ces mesures sont semblables à celles obtenues par Mitric *et al* [84].

Les résultats pour l'InSb sont encore plus proches de la composition stœchiométrique avec : In $49,2 \pm 2$ et Sb $50,8 \pm 2$ (at%).

De manière générale, les lingots d'InSb et de GaSb sont homogènes axialement et ont une stœchiométrie quasiment nominale. Mitric [82] a montré que, du point de vue de la stœchiométrie, les échantillons élaborés à SIMAP-EPM ne diffèrent pas des charges et des cristaux commercialisés par Wafer Technology. Les analyses EDS effectuées pendant cette thèse ont permis de s'assurer de la bonne qualité chimique des charges utilisées pour les expériences de démouillage.

III-2. Dispositif expérimental « DEMOUILAGE »

L'observation du phénomène de démouillage requiert l'utilisation d'un four Bridgman équipé d'une fenêtre d'observation. Nous avons réadapté la configuration initiale d'un four à miroir afin d'observer l'interface de fusion/solidification [85]. Pour contrebalancer la pression hydrostatique afin d'obtenir du démouillage, nous avons choisi de contrôler la température du gaz situé sous l'échantillon (voir Figure II-3-1). L'avantage de cette méthode est d'utiliser un creuset fermé et donc de s'affranchir de toute pollution externe.

III-2-1. Descriptif du dispositif expérimental de solidification

La Figure III-2-1 représente le dispositif expérimental « DEMOUILAGE » développé pendant cette thèse.

L'ensemble du dispositif expérimental comprend :

- une ampoule de silice fermée sous atmosphère contrôlée et contenant l'échantillon de GaSb ou d'InSb,
- un four à miroir,
- un dispositif de translation motorisé du four,
- un système d'acquisition vidéo comprenant un moniteur, un magnétoscope DVC et une caméra CCD couleur,

- un four d'appoint destiné à contrôler la température du gaz au bas de l'ampoule (invisible sur la Figure III-2-1),
- un système de régulation de température avec deux types de capteurs : des thermocouples de type K ou un pyromètre à fibre optique,
- deux dispositifs de pompage et de remplissage de gaz pour la préparation des échantillons : un groupe à vide secondaire équipé d'une pompe à diffusion utilisé pour les premières expériences, et un second groupe, dit sec, acquis pendant la thèse, équipé d'une pompe turbo-moléculaire.

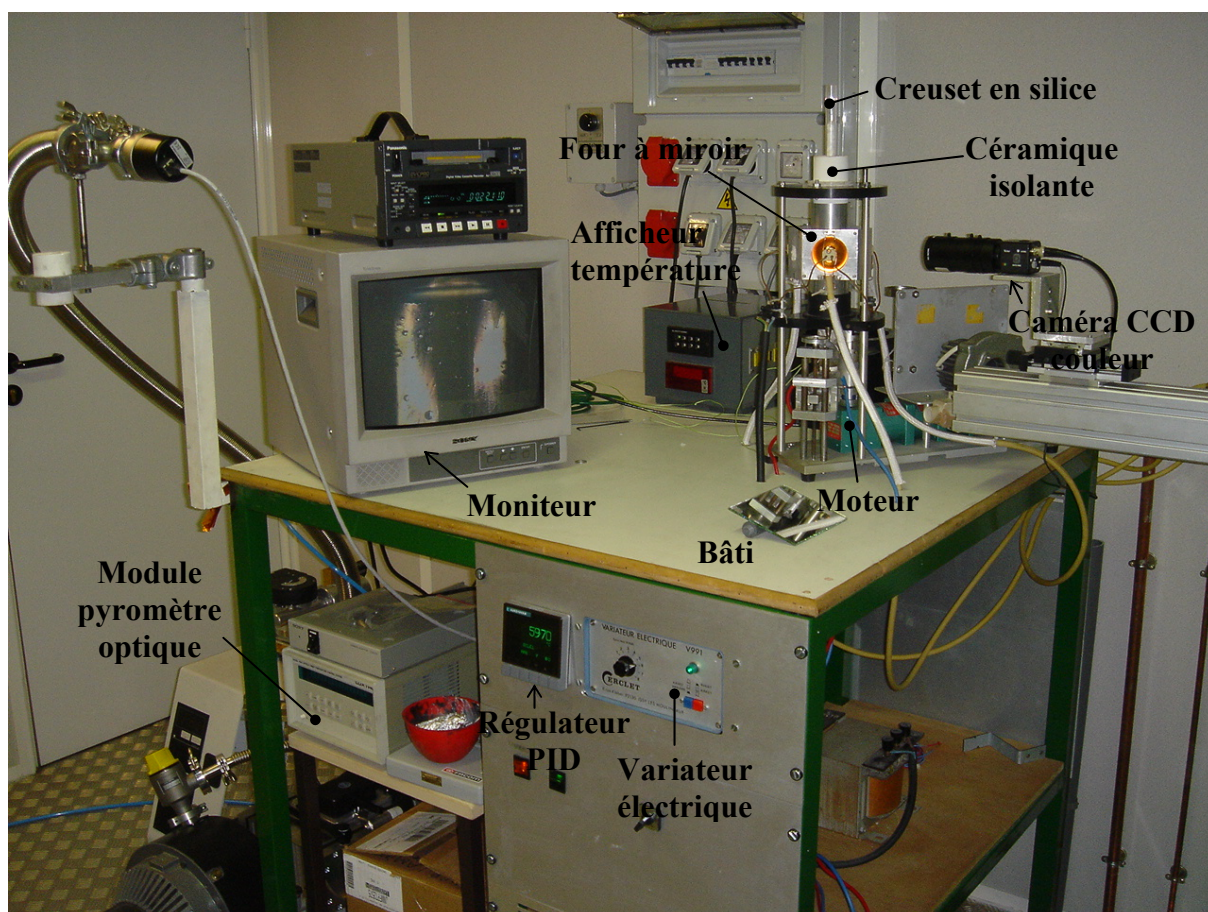


Figure III-2-1. Dispositif expérimental "DEMOUILLAGE" [85].

III-2-2. Préparation d'une ampoule

III-2-2.a Caractérisation thermique du four à miroir et dimensionnement des échantillons

Une caractérisation thermique du four est nécessaire pour déterminer le champ de température dans l'échantillon afin de pouvoir le fondre dans sa partie supérieure. Nous avons utilisé un échantillon étalon constitué d'un tube d'alumine creux. Ce tube a été ensuite rempli par un ciment céramique d'alumine pure dont la conductivité thermique est proche de celle des antimoniures d'indium et de gallium à leur température de fusion ($\approx 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les mesures de température dans l'étalon ont été réalisées pour des positions différentes du four.

La Figure III-2-2 montre le champ de température mesuré pour deux positions différentes du four (séries a et b).

Nous avons constaté que les pertes thermiques et le gradient de température axial G sont élevés de part et d'autre des lampes (avec $G \geq 100^\circ\text{C}/\text{cm}$). Ainsi, nous avons ajouté des isolants (pièce céramique et laine isolante) pour réduire les pertes thermiques (séries b et c de la Figure III-2-2). En effet, une condition nécessaire au démouillage est la fusion de la totalité du volume de l'échantillon au-dessus de l'interface solide/liquide. Ceci requiert une certaine puissance électrique au niveau des lampes. Cette configuration thermique du four a permis d'effectuer les expériences sur l'InSb ($T_f = 525^\circ\text{C}$) puis ultérieurement, en augmentant la puissance des lampes, sur le GaSb ($T_f = 710^\circ\text{C}$). Cependant elle limite ainsi la longueur des échantillons à cause des gradients de température élevés ($L_{\text{maxi}} \approx 80 \text{ mm}$).

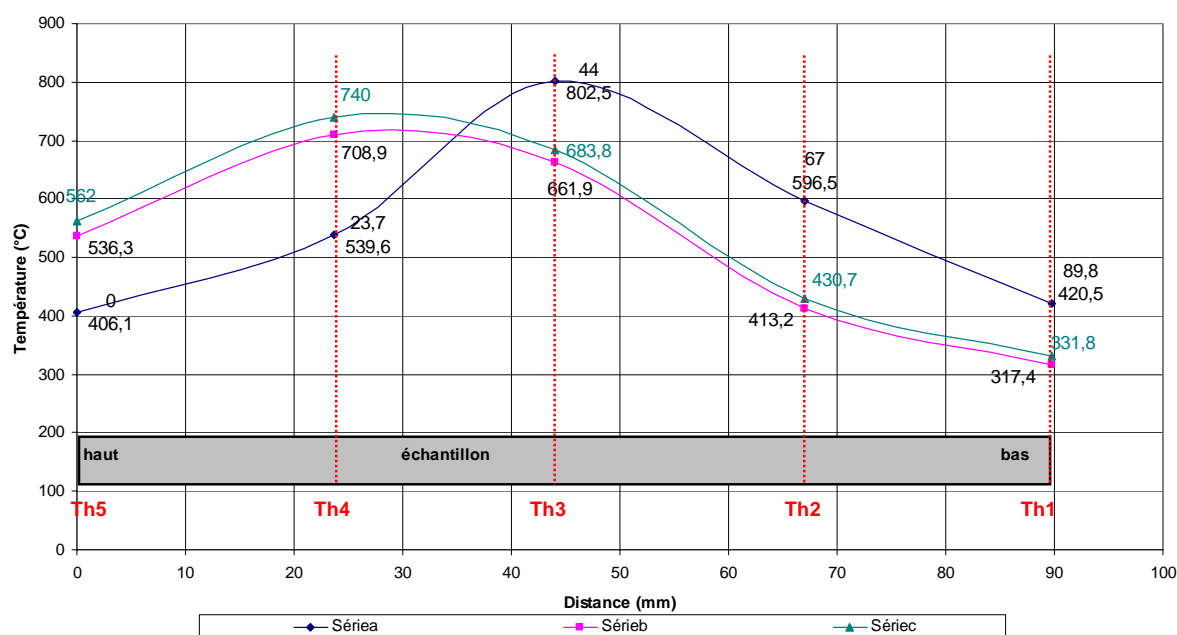


Figure III-2-2. Champ de température mesuré dans l'échantillon étalon d'alumine pure pour différentes positions et isolations du four.

III-2-2.b Préparation des ampoules

Nous désignons par ampoule l'ensemble constitué de l'échantillon et de son support en silice à l'intérieur d'un tube de silice scellé.

Après avoir incorporé le support en silice dans le tube de silice, une série de mesures du diamètre interne est réalisée systématiquement sur une hauteur correspondante à celle de l'échantillon. Ainsi, on obtient le profil de surface interne du tube à l'aide d'un alésomètre. Ensuite, les deux tubes sont nettoyés et dégazés selon la procédure décrite au paragraphe III-1-1.

Le diamètre externe de l'échantillon est ajusté sur disques abrasifs de SiC. Lorsqu'il est inférieur de 50 à 100 μm au diamètre moyen mesuré par l'alésomètre, on nettoie l'échantillon à l'aide d'une solution de (50 mL HNO_3 -65% + 50 mL HCl -37%) pendant 10 s. Il est ensuite rincé à l'(HCl -37%) pendant quelques minutes, puis à l'eau désionisée et enfin à l'alcool éthylique pur.

L'importance de l'espacement entre le germe et le creuset a été soulignée au chapitre II. L'estimation de l'espacement initial, e_0 , est obtenue en comparant :

- La mesure du diamètre externe de l'échantillon, réalisée à l'aide d'un pied à coulisse Mitutoyo dont la précision est de $\pm 10 \mu\text{m}$.
- La mesure du diamètre interne du tube de silice est réalisée à l'aide d'un alésomètre Mitutoyo Holtest. La précision de mesure est de $\pm 2 \mu\text{m}$.

III-2-2.c Dispositif de pompage et de remplissage de gaz

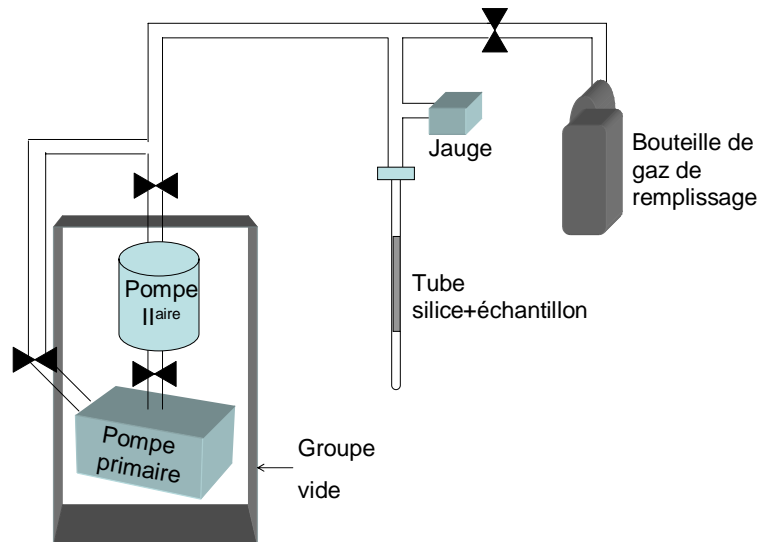


Figure III-2-3. Schéma du dispositif de pompage et de remplissage de gaz dans le tube de silice.

La Figure III-2-3 est un schéma simplifié du système de pompage et de remplissage de gaz. Le tube de silice est connecté au dispositif de pompage et mis sous vide secondaire (de 1 à $5 \cdot 10^{-5}$ mbar avec la pompe à diffusion et jusqu'à 10^{-6} mbar avec la pompe turbo-moléculaire). L'ampoule est scellée 5 cm au-dessus de l'échantillon sous une pression interne de 200 ± 10 mbar. Cette valeur est comprise dans l'intervalle de pression optimum pour obtenir du démouillage au sol (cf. § II-3-2).

L'ampoule est ensuite insérée dans le porte-creuset du four et centrée par la pièce en céramique isolante. La Figure III-2-4 illustre la configuration d'une ampoule employée pour toutes les expériences menées au cours de la thèse.

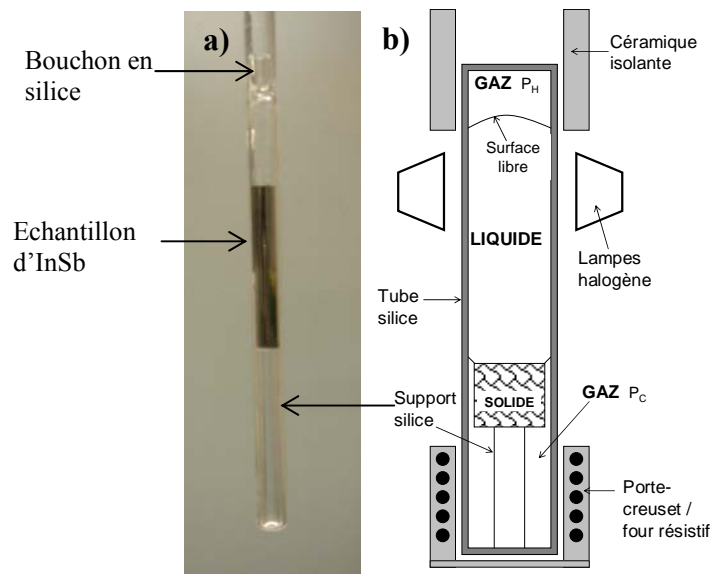


Figure III-2-4.a) Photographie d'un échantillon d'InSb inséré dans une ampoule avant le scellement ; b) Schéma de la configuration typique d'une ampoule après le scellement et l'étape de fusion [85].

III-2-3. Procédure expérimentale et visualisation

La Figure III-2-5 représente les différentes étapes qui ont lieu lors d'une expérience de démouillage où l'on rappelle que le creuset est fixe :

- 1- On prépare l'ampoule selon la procédure décrite précédemment.
- 2- On chauffe l'échantillon en augmentant la puissance électrique des lampes pour démarrer la fusion dans sa partie supérieure. On vérifie que tout le liquide est fondu par l'observation de la surface libre. Ainsi, le liquide agit comme un bouchon séparant les deux volumes de gaz identifiés par les pressions P_H (côté chaud) et P_C (côté froid).
- 3- On augmente encore la puissance électrique des lampes et on observe le déplacement de l'interface liquide/solide vers le bas à l'aide de la caméra. A cet instant, on peut déjà observer le ménisque si le jeu initial entre l'échantillon et le creuset n'est pas trop important. Autrement, on aperçoit des coulures entre la paroi du creuset en silice et le solide.
- 4- L'étape de fusion se termine par la reprise sur germe. Il faut impérativement à cet instant observer un ménisque liquide stable et de hauteur constante (tout autour de l'ampoule). Si cette condition est satisfaite, une température de consigne est imposée sur le thermocouple du porte-creuset. La pression du gaz P_C est augmentée afin de contrebalancer la pression hydrostatique initiale P_{L0} . Cette séquence est systématiquement enregistrée sur magnétoscope pour analyser le comportement des deux lignes triples.
- 5- La solidification est initiée par le tirage du four vers le haut à une vitesse fixée manuellement sur le variateur électrique.

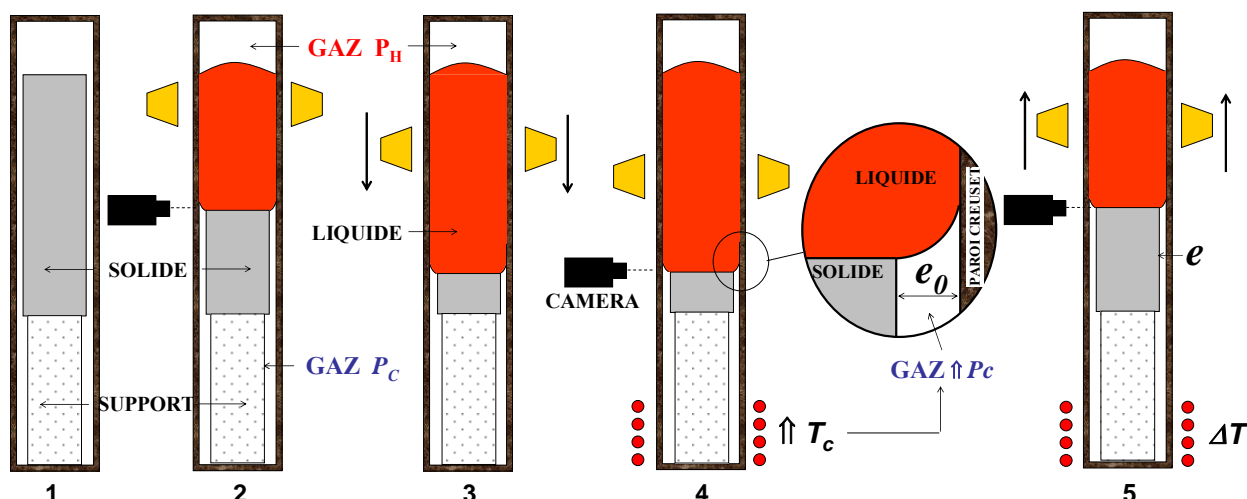


Figure III-2-5. Procédure expérimentale pour l'observation du démouillage : 1-Ampoule scellée sous 200 mbar ; 2- Fusion de la partie supérieure de l'échantillon avec le four en position haute ; 3- Fusion progressive de l'échantillon par tirage du four vers le bas ; 4-Reprise sur germe avec un espacement initial e_0 . La pression P_C est augmentée en élevant la température T_C ; 5- Solidification avec observation du phénomène de démouillage.

III-2-4. Descriptif des configurations expérimentales pour les atmosphères contrôlées

Afin d'étudier l'influence de la composition chimique de l'atmosphère sur la solidification des antimoniures, les ampoules ont été scellées avec des gaz de nature différente.

Nous distinguerons trois atmosphères dont la composition chimique diffère : les atmosphères neutres très pures, réductrices et oxydantes. Rappelons qu'en dehors de ce paramètre, nous nous sommes efforcés de maintenir identiques les conditions opératoires d'une expérience à l'autre : élaboration et nettoyage, diamètre de l'ampoule, vitesse de tirage, puissance des lampes, profil thermique et espacement e_0 . Cependant la température T_C peut varier légèrement d'une expérience à l'autre.

III-2-4.a Atmosphère neutre d'ultra haute pureté

Le gaz de remplissage est de l'argon d'ultra haute pureté fourni par Air Products dont la désignation est BIP (avec purificateur intégré à la bouteille). Les teneurs en gaz résiduels certifiées sont données en ppm poids par le fournisseur et rapportées dans le tableau ci-dessous à une quantité de moles dans l'ampoule (cf. § IV-3-2.a).

Tableau III-2-1. Equivalent en quantité de moles dans l'ampoule des teneurs des gaz résiduels de l'argon d'ultra haute pureté certifiées par le fournisseur.

	[H ₂ O]	[O ₂]	[CH ₄]	[CO+CO ₂]	[H ₂]
n (moles)	2×10^{-12}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-11}	10^{-10}

En sus de l'ultra haute pureté du gaz, des getters sont insérés et conservés dans le tube de silice pendant l'expérience de démouillage. Ces getters assurent le piégeage des gaz résiduels.

Il a fallu trouver des spécifications à ces getters conformes à la configuration de notre ampoule. Notre choix s'est orienté vers les getters à base de zirconium.

▪ Spécification des getters

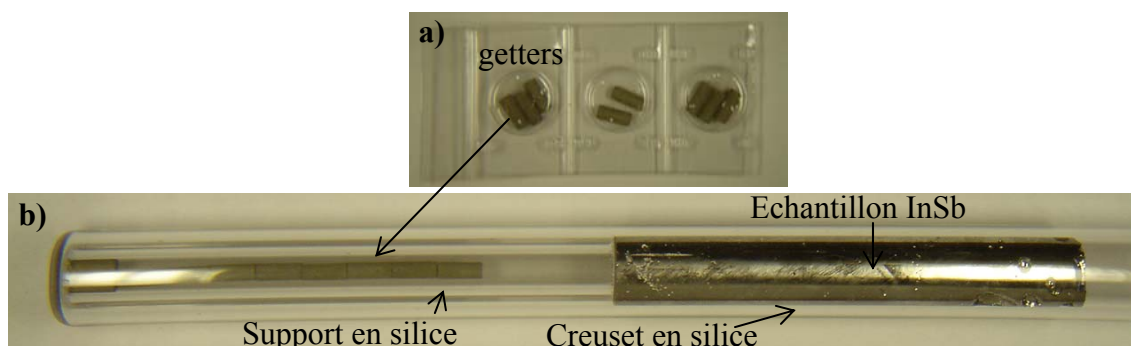


Figure III-2-6.a) Présentation de getters SAES (St 172) à base de zirconium, b) Disposition des getters dans l'ampoule après scellement.

Nous avons utilisé des getters non évaporables de marque SAES (modèle St 172) dont le mode d'activation est opérable dans notre procédé. Les getters sont insérés les uns sur les autres dans le support en silice situé dans la zone froide du creuset (figure ci-dessus).

Chaque getter est constitué à 40% poids de zirconium et à 60% d'un alliage à haute diffusivité permettant d'avoir une température d'activation efficace dès 450°C. Les mécanismes de sorption des gaz résiduels diffèrent selon la température d'activation. A faibles températures (de 150 à 300°C), la sorption des gaz tels que $[N_2]$, $[O_2]$, $[CO]$ et $[CO_2]$ est surfacique. A hautes températures (900°C), les gaz diffusent de la surface du getter à l'intérieur de la masse. Les gaz contenant de l'oxygène $[O_2]$, $[CO]$, $[CO_2]$ mais aussi l'azote, forment des composés très stables après leur sorption par le getter tels que les carbures, les oxydes et les nitrures de zirconium. Ces composés ont une tension de vapeur inférieure à 10^{-8} mbar et ne se vaporisent donc pas dans le creuset. Ils ne se décomposent pas au-delà de 1000°C. Leur sorption est donc irréversible. La capacité de sorption du getter augmente considérablement avec la température d'activation. Il est pleinement activé à 900°C pour une durée d'activation de 10 minutes.

La sorption de la vapeur d'eau se fait par la dissociation de la molécule en $[O_2]$ et $[H_2]$ à la surface du getter. La sorption de l'hydrogène est réversible. Ce gaz diffuse dans la masse pour former une solution solide à la température ambiante. Sa sorption dépend de la température et de sa pression qui suit une loi de Sievert (loi de Henry pour un gaz diatomique). A hautes températures, la quantité de $[H_2]$ absorbée est donc limitée par sa pression d'équilibre. La capacité de sorption de $[H_2]$ à hautes températures est moins élevée qu'à température ambiante.

La sorption des hydrocarbures $[CH_4]$ débute à 300°C où le mécanisme commence par le craquage de la molécule en $<C>$ et $[H_2]$.

▪ Procédure d'activation des getters dans l'expérience démouillage

Activer un getter consiste à le chauffer sous vide. Chaque getter est caractérisé par une température d'activation optimale qui permet d'obtenir ensuite une capacité de sorption maximale.

Lorsque le creuset en silice est sous vide secondaire à 10^{-6} mbar, les getters situés dans le fond du tube sont activés avec la flamme du chalumeau juste avant le scellement du tube. Les

gaz résiduels évacués lors du scellement sont ainsi adsorbés. Une fois l'ampoule scellée, les getters sont placés à la hauteur des filaments des lampes par contrôle visuel. Ils sont ensuite chauffés au rouge (entre 600 et 800°C) pendant dix minutes. Ainsi, les getters sont activés quasiment à leur capacité nominale pour l'expérience de démouillage. En conclusion, ces getters sont adéquats pour garantir la neutralité de l'atmosphère d'argon.

III-2-4.b Atmosphère réductrice de haute pureté

Le gaz de remplissage est un mélange commercial (Air Products) composé de 90% d'argon de haute pureté (BIP) avec 10% d'hydrogène pur. Les teneurs en gaz résiduels certifiées sont données en ppm poids par le fournisseur et rapportées dans le tableau ci-dessous à une quantité de moles dans l'ampoule (cf. § IV-3-2.a).

Tableau III-2-2. Equivalent en quantité de moles dans l'ampoule des teneurs des gaz résiduels dans l'argon et l'hydrogène de haute pureté [90%Ar/10%H₂] certifiées par le fournisseur.

	[H ₂ O]	[O ₂]	[CH ₄]	[CO+CO ₂]
n (moles)	10 ⁻¹⁰	5x10 ⁻¹¹	2x10 ⁻¹¹	6x10 ⁻¹¹

III-2-4.c Atmosphère oxydante

Nous avons utilisé de l'argon standard (type industriel du même fournisseur) avec une teneur en oxygène résiduel de l'ordre de plusieurs ppm.

Nous avons également utilisé de l'air dont le potentiel d'oxygène est très élevé. Ce choix a été réalisé involontairement suite au dysfonctionnement d'un détendeur. La teneur en oxygène y est de 21%, ce qui constitue une référence au regard de la contamination par cet élément. La pression d'air dans une ampoule est également de 200 mbar.

Ainsi, la présentation des résultats expérimentaux va être divisée en deux parties :

- La première partie regroupe les expériences ayant montré du démouillage stable, total ou partiel, lors de la solidification. On séparera les résultats obtenus pour chaque type d'atmosphère (neutre, réductrice ou oxydante).
- La deuxième partie regroupe les expériences pour lesquelles le démouillage n'a pas été obtenu mais ayant montré des résultats originaux lorsque la solidification s'est faite en contact avec les parois du creuset. Elle permet aussi au lecteur de différencier visuellement une croissance démouillée d'une croissance en contact, par l'identification in-situ du ménisque liquide.

III-3. Résultats expérimentaux avec démouillage

Les résultats expérimentaux sont présentés sous deux aspects différents : l'aspect qualitatif illustré par les séquences vidéo, et quantitatif représenté par l'analyse de la surface des lingots (imagerie MEB, analyse EDS et mesure de profils de surface).

La mesure de l'espacement e après une expérience de démouillage se fait à l'aide d'un profilomètre Taylor Hubson équipé d'une table en marbre pour la mesure de précision, et d'un ordinateur sur lequel sont installés des logiciels d'acquisition et de traitement de profils de surface (Talymap et Ultra).

La mesure de e est effectuée en comparant le profil de la surface interne de l'ampoule à celui mesuré à l'aide du profilomètre. La transition germe/liquide-resolidifié ainsi que les zones d'attache au creuset (îlots) constituent aussi des points de référence pour mesurer l'espacement.

Seul le GaSb a montré du démouillage stable, et uniquement sous atmosphères oxydantes, ce qui est présenté dans le paragraphe suivant.

III-3-1. GaSb sous argon standard

III-3-1.a Séquence vidéo

Il est essentiel ici d'introduire quelques précisions sur la lecture des séquences vidéo dans le manuscrit.

L'écran du moniteur affiche l'image de la caméra prise à travers le tube de silice et la fenêtre d'observation du four. Ainsi les séquences vidéo enregistrées contiennent toutes dans leur périphérie les bords plats des fenêtres d'observation usinées dans le corps du four. Les propriétés optiques de la silice, la réflexion multiple des rayons lumineux des lampes et la position frontale de la caméra produisent une bande noire verticale au milieu de l'image. Il ne s'agit donc que d'un effet optique.

En revanche, on peut distinguer la phase liquide de la phase solide car son émissivité est comparativement plus élevée (d'où l'apparence plus brillante du liquide sur les images des séquences vidéo).

La Figure III-3-1 est une séquence vidéo d'une expérience de GaSb sous argon standard. Elle se déroule de la phase de reprise sur germe au début de la solidification.

L'obtention d'une image où l'on distingue facilement les phases liquide et solide et le ménisque se fait grâce à une ouverture de diaphragme importante. La luminosité de la phase liquide est alors importante et sature la caméra.

Le ménisque est caractérisé par une bande horizontale. Les deux lignes triples sont planes et parallèles sur l'image ①. La surface libre du ménisque liquide, joignant les deux lignes triples, rayonne comme la phase liquide. Elle est d'ailleurs identifiable par la différence de contraste dans la bande noire verticale située dans l'axe de l'échantillon (image ①).

On augmente P_C au moment de l'image ① (ΔT varie de 5 à 16 °C avec $T_0=44^\circ\text{C}$). Le tirage débute à l'image ② où l'on observe une coulée de liquide resolidifiée entre la paroi du creuset et le solide. Cette coulée est produite par un espacement initial excessivement large qui est supérieur à 100 μm .

Le début de cette séquence est singulier car la solidification a démarré à une vitesse supérieure à la vitesse de tirage suite à un défaut de régulation initial des lampes (qui a été corrigé par la suite). Entre les images ② et ④, la vitesse de déplacement de l'interface est de 100 mm.h^{-1} . La taille du ménisque augmente dans cet intervalle. Au moment de l'image ④, l'interface était quasiment immobile puis se déplaçait ensuite à une vitesse voisine de la vitesse de tirage ($\approx 5 \text{ mm.h}^{-1}$). La transition entre les deux vitesses est identifiable par une marche à la surface de l'échantillon et n'a pas empêché le démouillage du liquide. Les deux lignes triples se déplacent par la suite à vitesse égale.

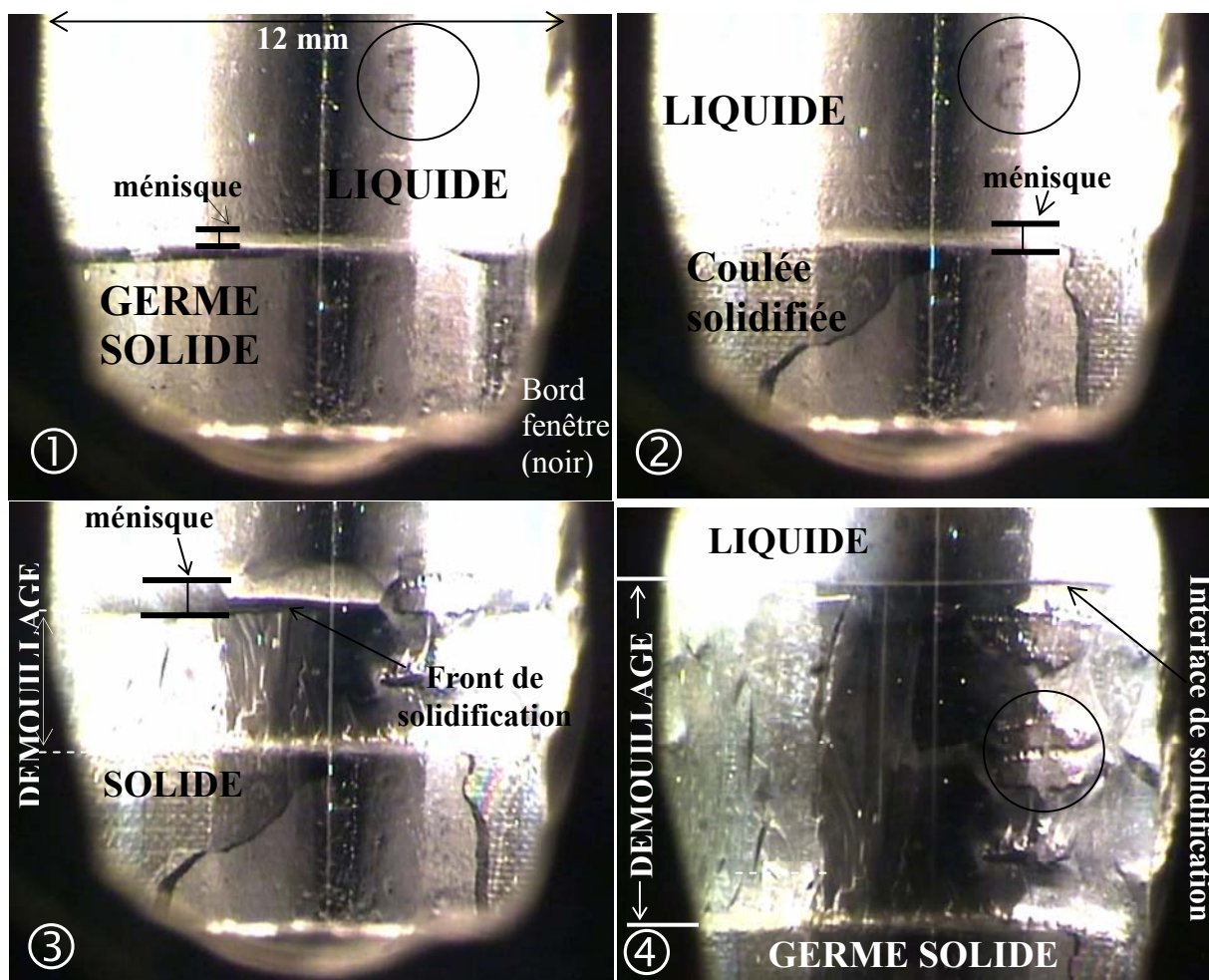


Figure III-3-1. Séquence vidéo enregistrée lors des étapes 4 et 5 de la procédure expérimentale (cf. §III-2-3) lors de la solidification du GaSb sous argon standard [85].

Nous pouvons interpréter ces observations de la manière suivante.

Le démouillage, avéré par la présence du ménisque et de facettes, a été initié très rapidement (100 mm.h^{-1}). La valeur de la vitesse de solidification ne semble donc pas être un paramètre critique au regard de la stabilité du ménisque.

De plus, la surface entourée par un cercle dans les images ①, ② et ④ représente une zone de contact partiel où l'on aperçoit deux grands îlots de 2 mm de longueur environ. Il est remarquable d'observer que le contour des îlots est déjà dessiné à la surface du liquide en contact avec l'ampoule avant le passage de l'interface de solidification. Il semblerait donc que, localement, l'interaction du liquide avec la paroi du creuset ait abouti à une réaction interfaciale, puis à la formation des îlots pour lesquels il y a adhésion solide-creuset. Cette observation sera à corrélérer avec l'étude des réactions interfaciales entre le semiconducteur et la silice développée au chapitre IV.

III-3-1.b Analyse de la surface du lingot de GaSb

La Figure III-3-2 est une synthèse des résultats obtenus après l'analyse de la surface du lingot au moyen du microscope optique, du MEB et du profilomètre. Le profil de surface est divisé en plusieurs parties de A à F :

- A- C'est la surface du lingot solidifiée lors de la séquence vidéo. Le profil de la surface est caractérisé par trois creux ayant pour origine les trois îlots que l'on observe dans la séquence vidéo. L'espacement atteint 350 μm (profondeur entre îlots) dans cette zone qui s'étend sur 7 mm et présente des facettes.
- B- C'est une zone de contact résultant d'une coulure solidifiée au contact de la paroi en silice. On peut y observer des cavités (bulles). Le spectre EDS révèle la présence de silicium provenant certainement du creuset en silice.
- C- Il s'agit d'une zone de démouillage avec un espacement constant moyen de 15 μm sur 5,5 mm.
- D- La présence d'une seconde coulure solidifiée crée une nouvelle zone de contact.
- E- Une zone de démouillage avec un espacement moyen de 20 μm ($e_{\text{max}}=30 \mu\text{m}$) s'étend sur 20 mm.
- F- La fin de la solidification est une zone de contact.

L'utilisation complémentaire du microscope optique, de l'imagerie MEB et du profilomètre nous permet d'identifier précisément les zones de démouillage. Ainsi, nous avons défini un autre critère de morphologie de la surface démouillée pour le GaSb. Les surfaces démouillées de GaSb ont un aspect brillant. Par contre, les zones de contact, notamment les coulures de liquide solidifiées, ont un aspect rugueux. De plus, les surfaces démouillées sont exemptes de bulles contrairement aux zones de contact.

La seconde photographie de la figure, en vue de face (v), montre une surface de démouillage encore plus étendue, car elle est exempte de coulures. La surface démouillée de cet échantillon est estimée à environ 70%.

III-3-2. GaSb sous air

III-3-2.a Séquence vidéo

D'un point de vue qualitatif, cette expérience de solidification de GaSb sous air a offert les meilleures séquences vidéo. La Figure III-3-3 représente les différentes étapes montrant le démouillage du lingot sur 17 mm à partir de la reprise sur germe. Le ménisque liquide et l'interface solide/liquide sont facilement identifiables.

Lorsqu'on augmente la pression dans la zone froide, le ménisque est translaté légèrement vers le haut en initiant le démouillage sur quelques dixièmes de millimètres (① de la Figure III-3-3, ce qui crée une sorte de sillon brillant marquant le début du démouillage).

Après le tirage du four à 5 mm.h^{-1} , les images ② et ③ montrent in-situ la formation d'îlots avec un ménisque stable. Similairement à l'expérience décrite précédemment, les deux lignes triples se déplacent à la même vitesse pendant la solidification.

Cependant, la solidification est ici initiée par un ménisque stable dont la taille diffère peu au cours de la solidification (voir image ④ de la séquence vidéo).

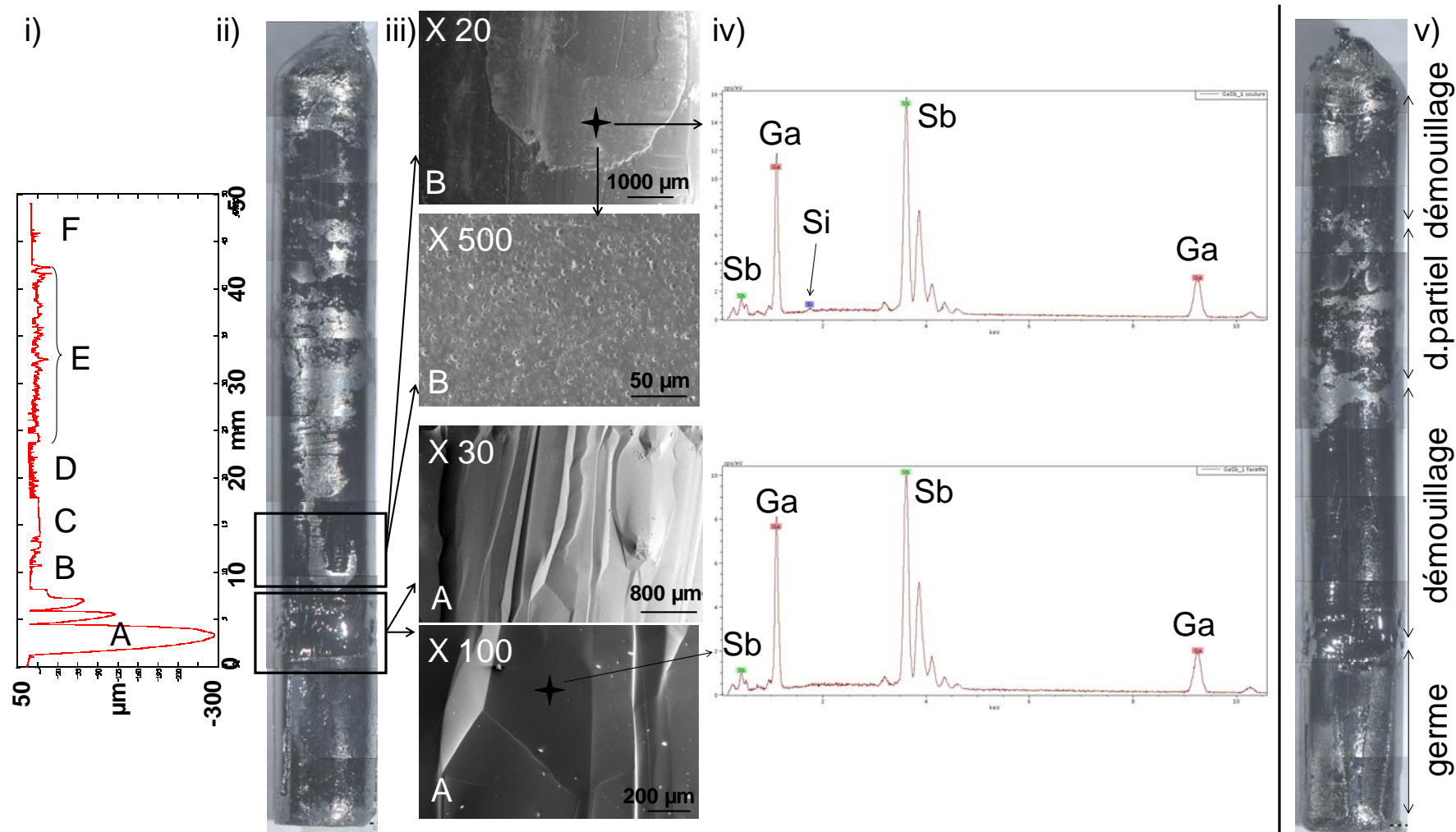


Figure III-3-2; i) Profil de la surface du lingot de GaSb solidifié sous argon standard (M5); ii) Vue de face du lingot correspondant à celle vue par la caméra ; iii) Images MEB en électrons secondaires des zones A et B à différents grossissements : on observe des bulles dans la zone de contact et des facettes dans la zone démouillée ; iv) Spectres EDS collectés sur les points indiqués ; v) Vue différente du même lingot montrant une surface démouillée légèrement différente de la face en ii) [85].

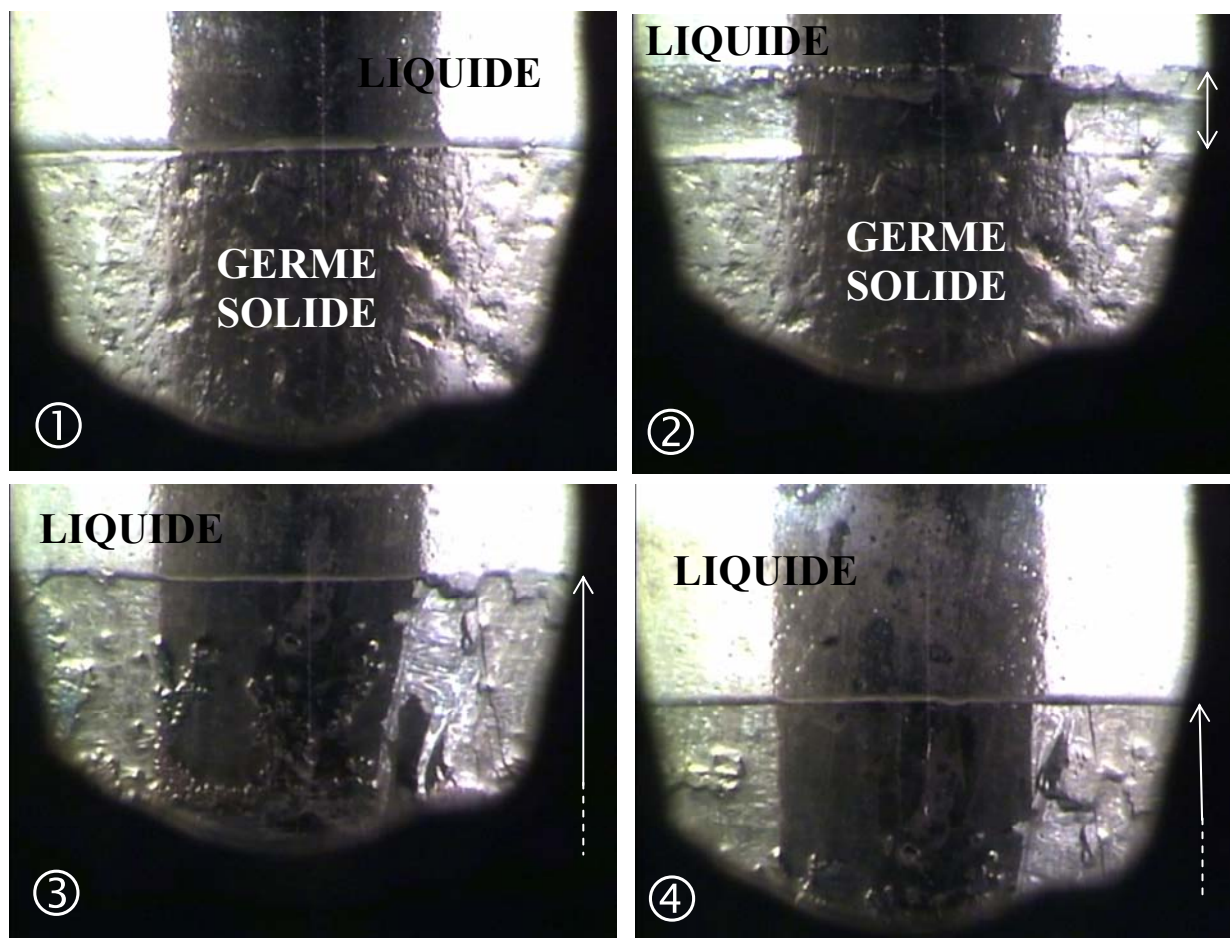


Figure III-3-3. Séquence vidéo de l'expérience de solidification de GaSb réalisée sous air (M15) : ① stabilisation du ménisque et augmentation de la pression P_C ; ② formation d'îlots ; ③ et ④ progression du front de solidification et du ménisque stabilisé. Les flèches blanches indiquent la hauteur de la surface démoillée du lingot.

III-3-2.b Analyse de la surface du lingot de GaSb

La Figure III-3-4 montre la morphologie de la surface du lingot de GaSb solidifié sous air où quatre zones sont identifiables : le germe, la zone A caractérisée par une surface lisse et brillante dont la formation est illustrée sur la Figure III-3-3, la zone B caractéristique d'une surface rugueuse avec la présence de plaques (résultant probablement de la contamination), et enfin, la zone C dont la surface est très rugueuse et totalement attachée.

La Figure III-3-5.a montre le profil de la surface de l'échantillon sur les 26 premiers millimètres. Les autres profils sont mesurés sur des distances plus courtes dans les zones identifiées précédemment.

La zone A correspond à la zone de démoillage stable s'étendant sur 16-18 mm après le germe. Elle débute par la formation des îlots. À l'aide des images réalisées au MEB, on observe la planéité de la surface supérieure des îlots qui épouse la forme de la paroi interne du creuset. Cette planéité est visible sur le profil mesuré (profil ii). Des microbulles apparaissent d'ailleurs à leur surface dénotant une zone de contact. Ainsi, nous avons une référence pour mesurer très précisément l'espacement dans cette zone qui varie entre 30 et 40 μm .

La zone B correspond à une zone de démouillage partiel alternant surface lisse et rugueuse. La transition entre les zones A et B est marquée par une marche de 10-15 μm (profil iii). La différence majeure entre les zones A et B est la microrugosité visible de la zone B comparativement à la macrorugosité de la zone A (profils iv et v). La zone B est couverte de nombreuses plaques de quelques microns de longueurs adhérant à la surface. Une plaque est montrée sur la Figure III-3-4 dont l'épaisseur est estimée à 1 μm . Il est impossible d'effectuer une analyse quantitative à l'aide de la spectroscopie EDS uniquement sur ces objets. En effet, la profondeur de la poire d'interactions des électrons avec le GaSb est de 2 μm pour un faisceau de 20 kV, et 1 μm à 10 kV (une simulation Monte Carlo a été effectuée afin de déterminer la trajectoire des électrons).

Enfin, la zone C ne révèle aucune surface démouillée. Notons qu'entre les zones B et C, on observe à nouveau une zone de démouillage stable de 10 mm identifiable par l'aspect lisse de la surface. La surface totale démouillée de cet échantillon est de 60% environ avec un démouillage initial stable sur presque 20 mm (zone A).

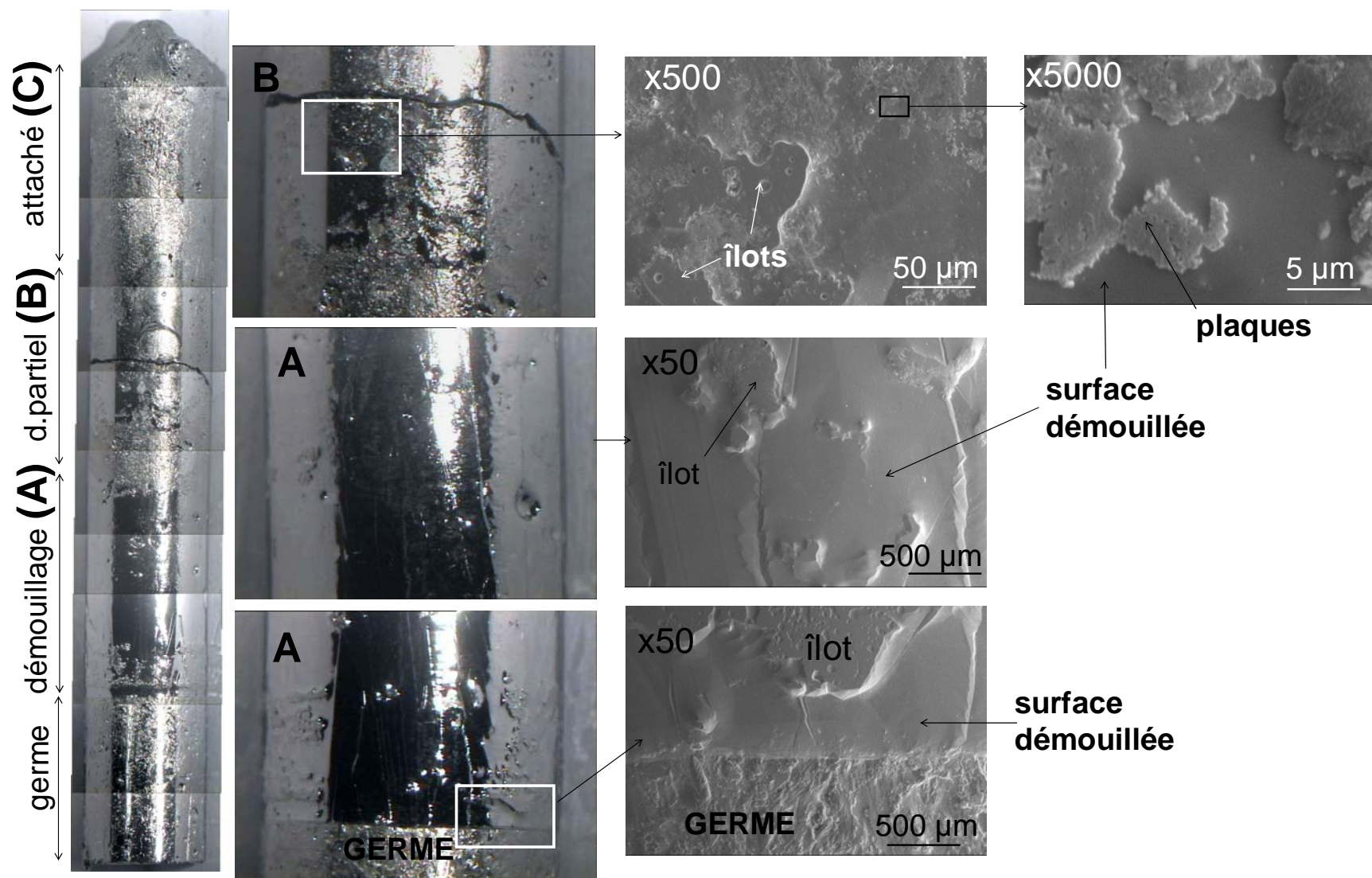


Figure III-3-4. Photographie du lingot GaSb sous air (M15) séparé en quatre zones: le germe, une zone de démouillage stable avec une surface lisse, du démouillage partiel avec une surface rugueuse/lisse et la présence de plaques (contamination), et enfin une zone de croissance attachée.

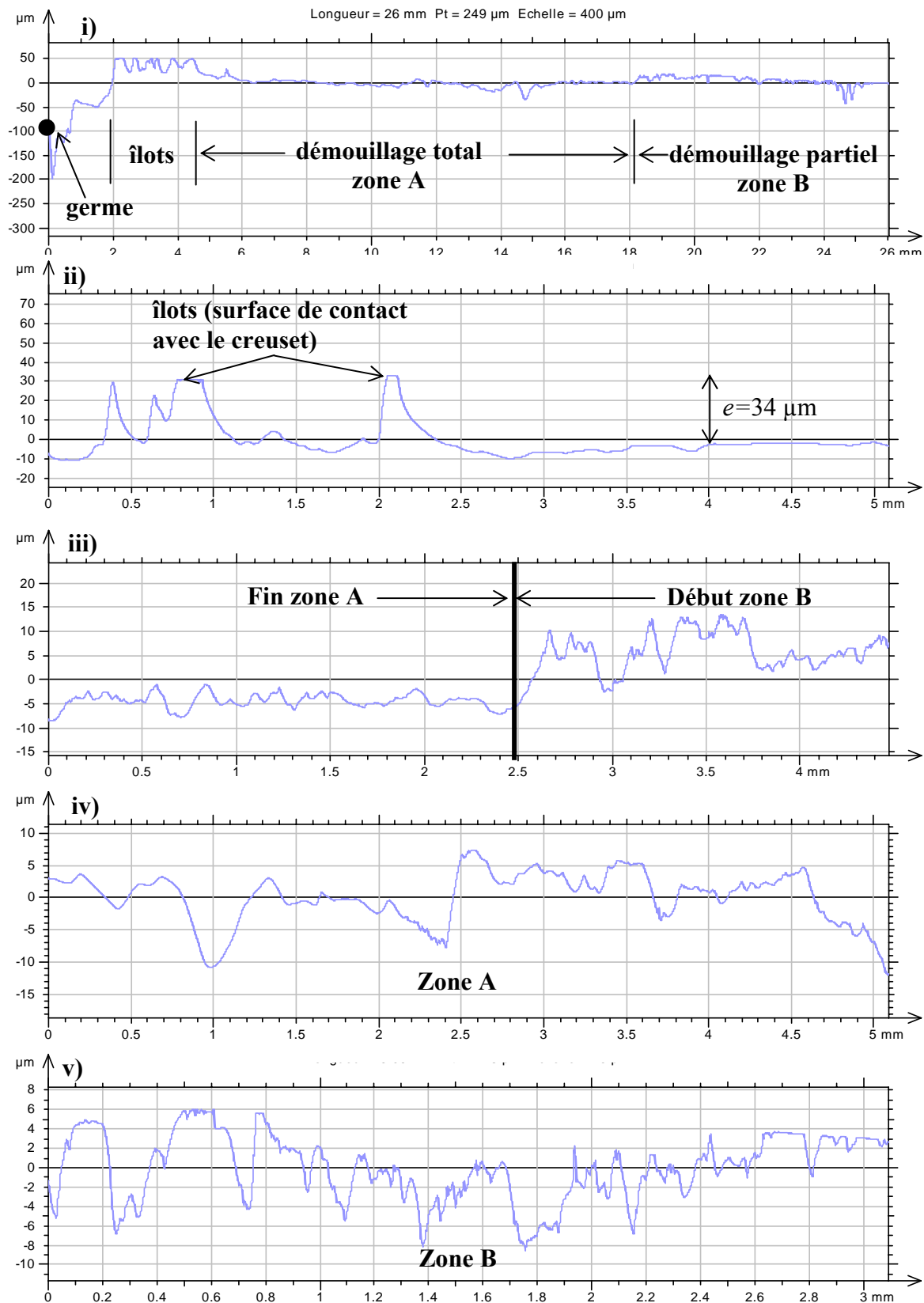


Figure III-3-5. Profils de surface du lingot GaSb sous air (M15): i) sur les 26 premiers millimètres après le germe ; ii) à l'endroit des îlots ; iii) à la transition des zones A et B ; iv) dans la zone de démouillage stable avec surface lisse, v) dans la zone de démouillage partiel avec surface rugueuse et lisse.

III-3-2.c Conclusion

Deux expériences de solidification sous atmosphère oxydante ont permis d'obtenir du démouillage stable sur plusieurs centimètres. Une troisième expérience de GaSb sous air a montré également un ménisque stable en début de solidification. Mais le démouillage a été arrêté par la présence de bulles toriques qui ont été générées par des essais successifs d'équilibrage des pressions.

Ces résultats sont intéressants dans la mesure où le phénomène de démouillage a été produit dans un creuset en verre de silice sans revêtement, dont l'angle de mouillage est relativement faible et donc peu favorable au démouillage, et sous deux atmosphères oxydantes (avec l'argon de type industriel et l'air). De plus, le démouillage n'a été réussi que pour le GaSb.

Ils permettent surtout de confirmer certaines hypothèses définies dans les modèles théoriques et à partir des conclusions de la revue bibliographique :

- Les deux lignes triples délimitant le ménisque se déplacent à une vitesse égale lorsque le démouillage est stable. Il s'agit des premières séquences vidéo qui permettent de confirmer cette hypothèse.
- La stabilité du démouillage est avérée pour des espacements de quelques dizaines de micromètres au maximum sur plusieurs millimètres voire centimètres.
- Une vitesse de solidification élevée ne déstabilise pas le procédé.
- Une interaction liquide/creuset antérieure à la solidification peut créer des îlots.
- L'oxygène du gaz de remplissage contribue à la réussite de ces expériences (modèle contamination).

Cette dernière conclusion mérite d'être approfondie quant à la statistique des résultats. Nous avons observé du démouillage lors de trois expériences en début de solidification et deux expériences ont montré du démouillage stable. Il aurait été préférable d'obtenir une statistique plus importante. Mais la revue bibliographique a permis de mettre en évidence la contribution supposée de la contamination dans quelques résultats obtenus au sol et en micropesanteur. Nous avons par la suite préparé les expériences sous atmosphères neutre d'ultra haute pureté et réductrice pour l'InSb et le GaSb. Ces expériences ont abouti principalement à une croissance attachée du solide d'InSb ou de GaSb sur le creuset en silice. Le paragraphe suivant est consacré au descriptif de ces expériences.

III-4. Observations lors des expériences montrant une croissance attachée

III-4-1. Le phénomène de détachement thermomécanique

Le phénomène de détachement thermomécanique a été observé lors de toutes les expériences où l'échantillon a solidifié en contact avec les parois du creuset. Il s'illustre par l'apparition brutale et périodique d'interférences de lumière à la surface du solide. En effet, après la solidification, le solide se refroidit et se rétracte. Il se détache lorsque son énergie de déformation élastique devient égale à celle d'adhésion. Le détachement thermomécanique crée alors deux nouvelles interfaces entre la paroi interne du creuset en silice et le solide : solide détaché/gaz et gaz/silice. C'est cette lame de gaz de quelques micromètres d'épaisseur qui produit les interférences.

Chaque occurrence du détachement thermomécanique crée une strie à la surface du lingot. Il y a une soixantaine de stries tout le long de l'échantillon M9 (voir la Figure III-4-2

et III-4-3). La périodicité des stries et la hauteur d'une marche varient avec la distance par rapport à la reprise sur germe. Le profil de surface du lingot (profil i de la Figure III-4-3) est incurvé et résulte certainement des tensions thermomécaniques à l'interface solide/creuset dont l'intensité varie avec la température et donc au cours de la solidification.

L'observation du détachement thermomécanique est donc un moyen d'identifier une solidification « attachée » du solide avec les parois du creuset. Elle montre aussi qu'on peut obtenir un échantillon détaché du creuset sans pour autant avoir du démouillage.

Enfin, la solidification de l'InSb sous atmosphère oxydante et neutre et les expériences de GaSb sous atmosphère neutre et réductrice ont également montré le détachement thermomécanique.

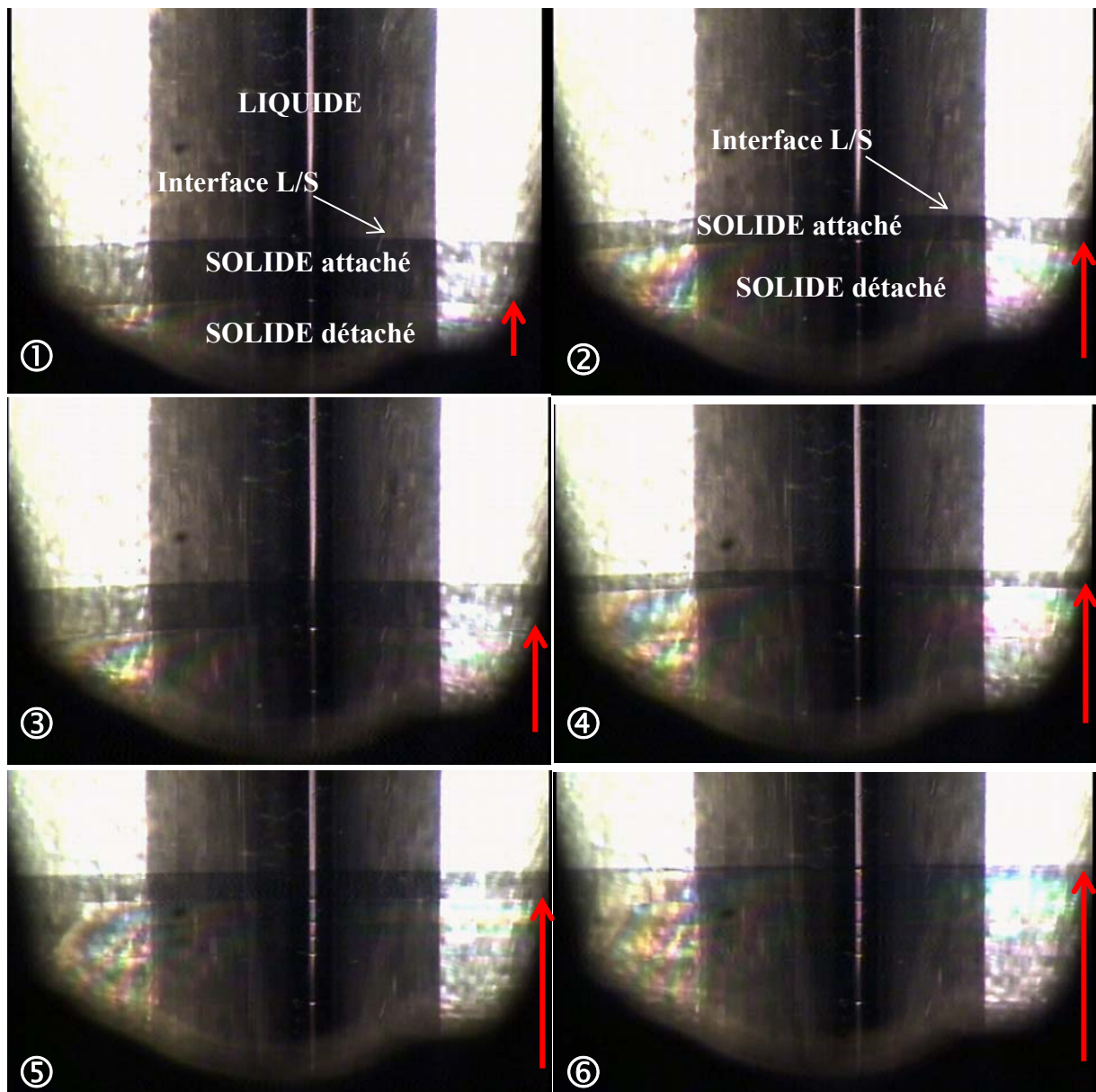


Figure III-4-1. Séquence vidéo montrant le détachement thermomécanique d'un échantillon de GaSb solidifié sous atmosphère neutre d'ultra haute pureté (M19) : le solide détaché est identifiable par les interférences de lumières. Les flèches rouges latérales montrent la limite entre le solide attaché (plus sombre) et le solide détaché. Cette séquence correspond à environ trois millimètres de tirage.

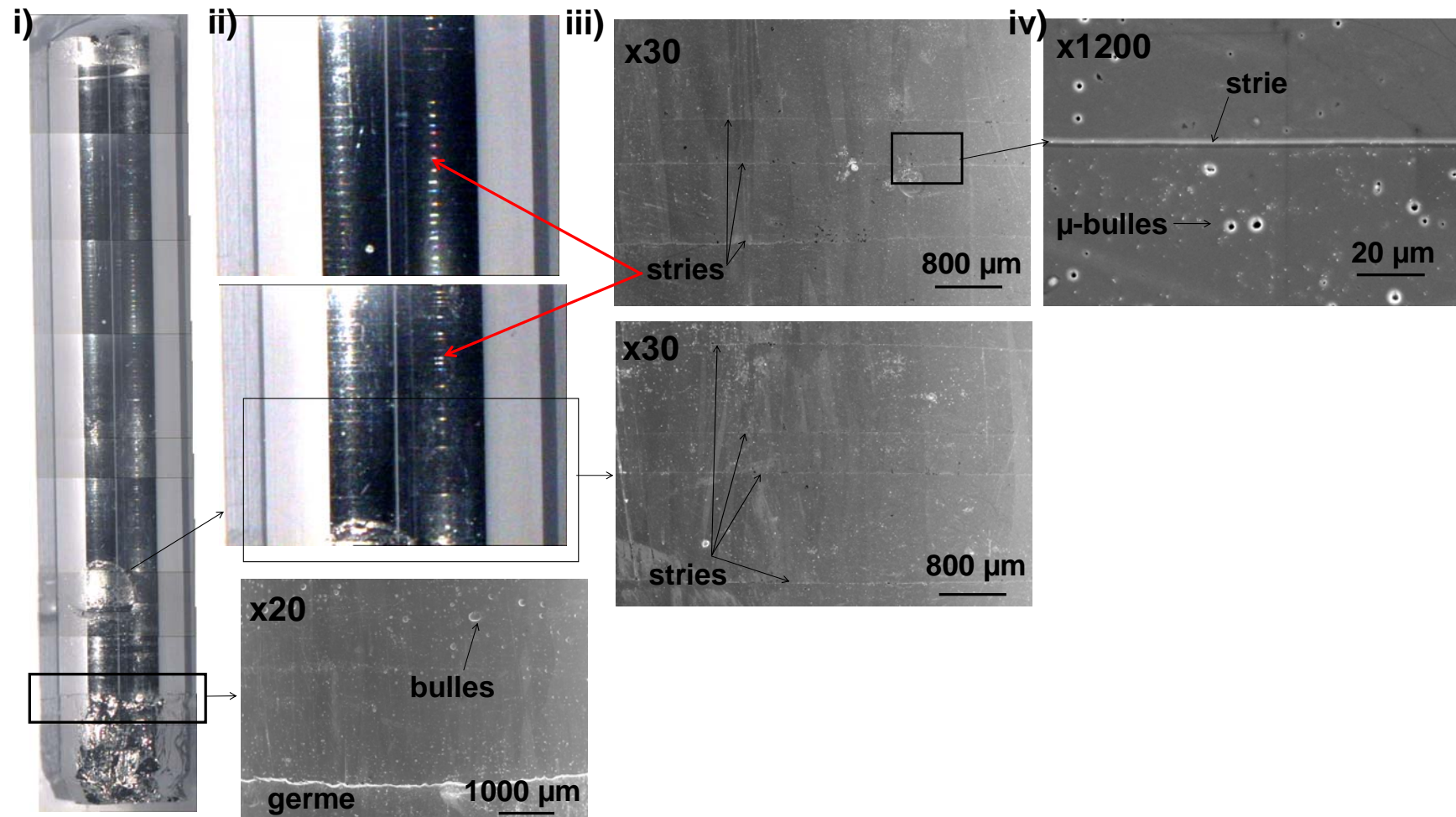


Figure III-4-2. Morphologie de la surface du lingot de GaSb solidifié sous atmosphère neutre (M19): i) vue de face avec une surface lisse et brillante; ii) observation de multiples stries à la surface du lingot; iii) images MEB (x30) des stries à divers endroits du lingot ; iv) images MEB d'une strie entourée de μ -bulles.

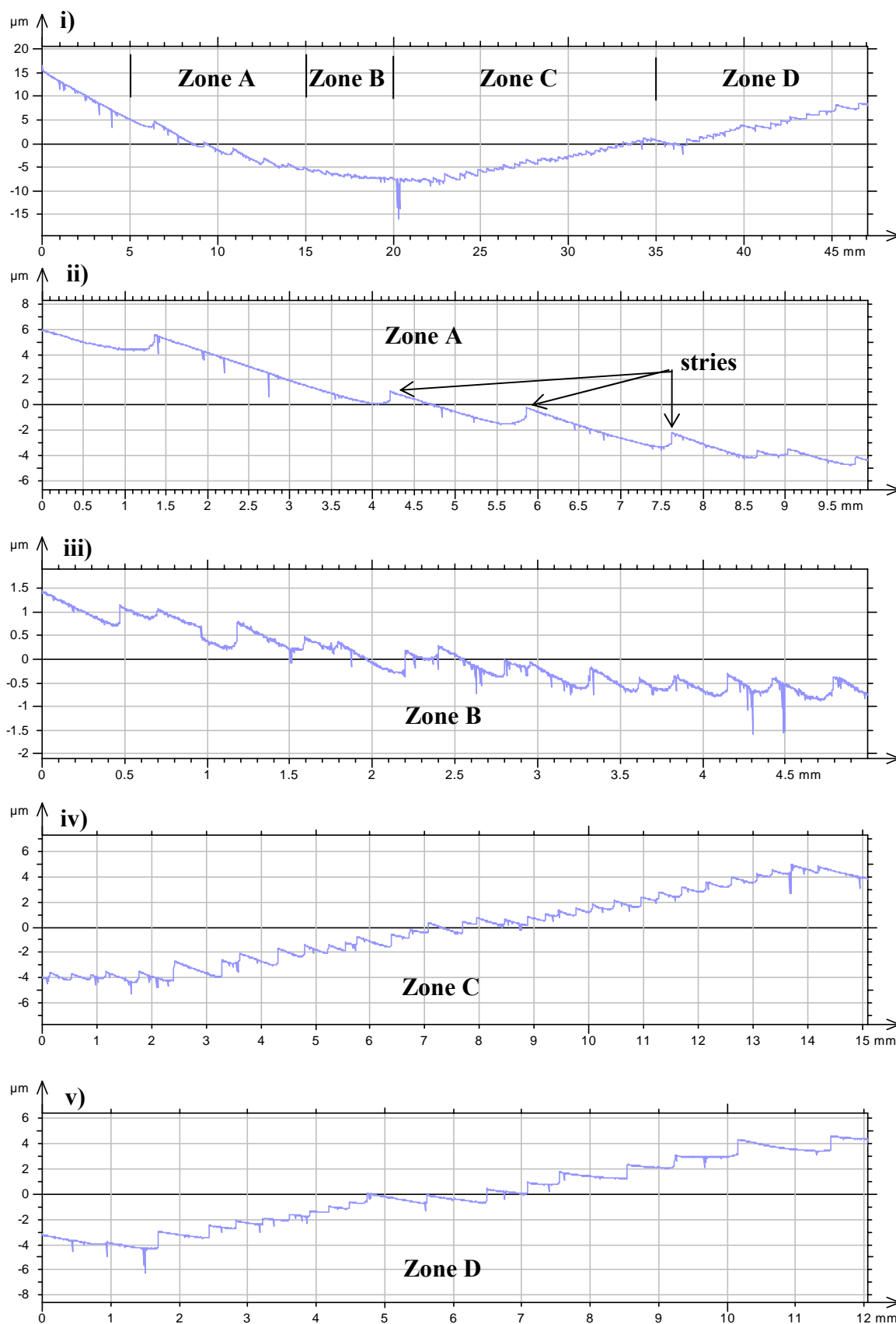


Figure III-4-3. Profils de la surface du lingot GaSb solidifié sous atmosphère neutre: i) profil mesuré le long du lingot séparé en 4 zones pour distinguer la variation de la périodicité des stries ; ii) zone A (0,5 strie/mm sur 10 mm) ; iii) zone B (2,5 stries/mm sur 5 mm) ; iv) zone C (2,3 stries/mm sur 15 mm) ; v) zone D (1,4 stries/mm sur 12 mm).

P. Boiton [83] a proposé un modèle simple permettant de calculer la température à laquelle le solide se détache du creuset. Ce modèle, appliqué à nos résultats dans le cas du GaSb, est présenté dans l'Annexe IV. Cependant la température de détachement obtenue est de 784 K, beaucoup plus faible que celle qui peut être estimée à partir des Figures III-2-2 et III-4-3 : $2 \text{ mm} \times 10 \text{ K/mm} = 20 \text{ K}$ environ inférieure à la température de fusion. Il faudrait donc reprendre le modèle qui est un peu trop simplifié.

III-4-2. « Fusion alvéolée »

Suite à une erreur de manipulation, un tube de silice contenant un échantillon de GaSb a été rempli sous air en présence de getters. L'air contenant $[\text{N}_2]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{CO}_2]$ et $[\text{CO}]$ est un mélange gazeux réactif que les getters peuvent absorber. Une ampoule contenant de l'InSb a été préparée selon la procédure décrite précédemment, puis l'air a été injecté sous une pression de 200 mbar avant le scellement du tube. La procédure d'activation des getters a été appliquée. Tout se passe donc comme si le tube était sous vide, les getters ayant pompé l'air.

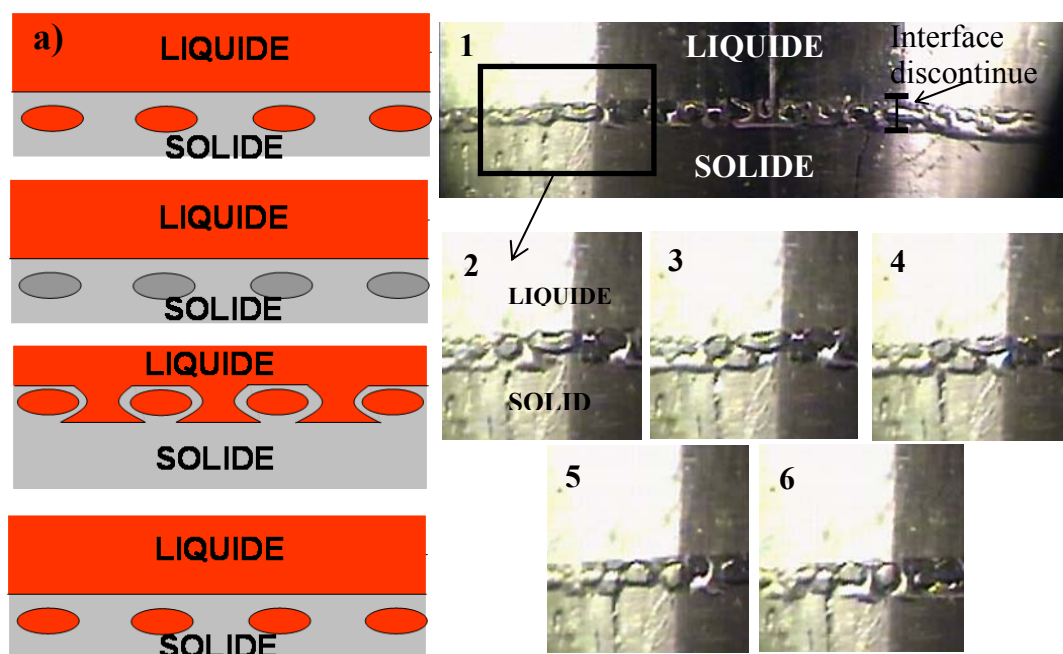


Figure III-4-4. a) Représentation de la "fusion alvéolée" sous basse pression observée lors de la fusion, 1-6) Séquence vidéo enregistrée lors de la fusion d'un échantillon d'InSb.

Une expérience a été réalisée pour de l'InSb avec 6 getters. Tout au long de l'expérience, il a été impossible de former un ménisque lors des étapes de fusion et de solidification. De fait, le ménisque liquide joignant les deux lignes triples n'a pas pu être observé à la phase de reprise sur germe.

L'interface de solidification a une forme discontinue lors de la fusion. Des poches de liquide se forment sous l'interface et se solidifient. Ensuite, le liquide arrive au niveau des poches solides qui disparaissent. De nouvelles poches de liquide apparaissent sous l'interface, et le mécanisme se répète (Figure III-4-4). On désigne ce mécanisme par « fusion alvéolée ».

Ce mécanisme n'a pas été observé pour les autres gaz. Ce résultat est finalement cohérent car la pression dans le tube est faible (de l'ordre de quelques mbar, difficile à estimer) et insuffisante pour soutenir un ménisque. Dès lors que la fusion est stoppée, le liquide est systématiquement solidifié au contact de la paroi (Figure III-4-5). Le ménisque n'a pas été

observé et aucune surface révélatrice de démouillage n'est observable à la surface du lingot. Le même type d'interface a été observé pour toutes les expériences menées sous une atmosphère réactive avec des getters activés. Ainsi, la « fusion alvéolée » a été visualisée pour le GaSb et l'InSb lorsque les getters ont été activés sous une atmosphère oxydante.

Le mécanisme de « fusion alvéolée » résulterait-il aussi d'une interaction avec les getters ? Il serait intéressant d'expliquer la phénoménologie aboutissant à la formation d'une interface discontinue qui a été observée systématiquement dans cette configuration.

Les expériences montrent indubitablement qu'une pression significative de gaz est indispensable pour obtenir un ménisque et a fortiori pour générer du démouillage.

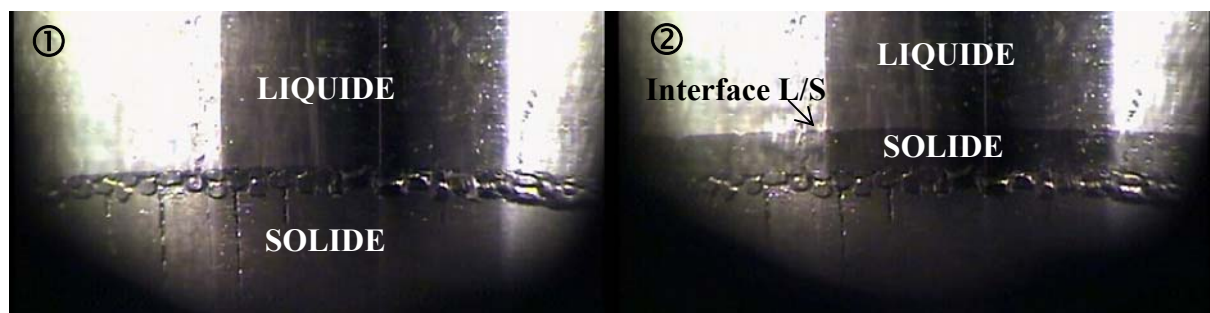


Figure III-4-5. Séquence vidéo d'un échantillon d'InSb solidifié sous basse pression (M17) : a) reprise sur germe sans ménisque, interface discontinue, b) croissance avec contact (une seule ligne triple : interface liquide/solide/creuset).

III-4-3. Cas particulier de l'expérience de GaSb menée sous atmosphère réductrice

A l'instar des expériences menées sous atmosphère inerte ultra pure, un ménisque est observable pendant la fusion jusqu'à la reprise sur germe. Cependant, l'initiation du démouillage n'a pas pu être contrôlée malgré plusieurs essais lors de la même expérience.

La particularité de l'atmosphère réductrice est la forte densité de bulles observable dans la phase liquide avant la solidification. Aucun autre gaz de remplissage n'a montré une telle densité de bulles que l'on peut attribuer à la facile propension de l'hydrogène gazeux à se dissoudre dans le bain fondu. La croissance est principalement attachée et on observe dans l'enregistrement vidéo l'incrustation des bulles à la surface du lingot après passage du front de solidification (image ② de la Figure III-4-6).

Autre fait singulier, une zone facettée très localisée a été observée à la moitié du lingot. Au cours de la solidification, elle a été formée par un ménisque ne couvrant pas la circonférence de l'échantillon mais long de 6 mm (environ la moitié de la fenêtre d'observation, cf. Figure III-4-6). Chaque bulle se trouvant dans le voisinage de ce ménisque disparaît dès lors que ce dernier s'en approche. Cette séquence vidéo est très intéressante car elle permet d'observer simultanément deux phénomènes distincts in-situ : à gauche du démouillage avec la présence d'un ménisque (donc deux lignes triples) formant des facettes et faisant disparaître les bulles ; et à droite le détachement thermomécanique avec une interface liquide/solide piégeant par alternance certaines bulles et identifiable par le phénomène d'interférences de lumière. La zone démouillée présente des facettes avec un espacement moyen de 15 μm . Mais il ne s'agit pas de démouillage tel qu'on le définit avec un espacement constant sur le pourtour du lingot et stable sur quelques centimètres de hauteur solidifiée (cf. Figure III-4-6). De plus, ce ménisque a été créé spontanément au milieu de la solidification. Il s'agit peut être d'un avatar du mécanisme théorique ④, qui en serait la seule observation à ce

jour. Mais l'espacement mesuré vaut 15 μm , ce qui est bien inférieur aux valeurs théoriques du modèle numérique ④ qui sont de l'ordre du millimètre.

Nous avons également remarqué que la taille des bulles augmente à l'approche de l'interface de solidification. Elles sont donc certainement alimentées par le rejet de gaz à l'interface de solidification. Le gaz n'est donc apparemment pas transporté systématiquement vers le ménisque comme cela est décrit dans le modèle théorique ④ (voir § II-2-4), seule une petite zone démouillée (0,5 cm^2) est apparue spontanément au milieu du lingot.

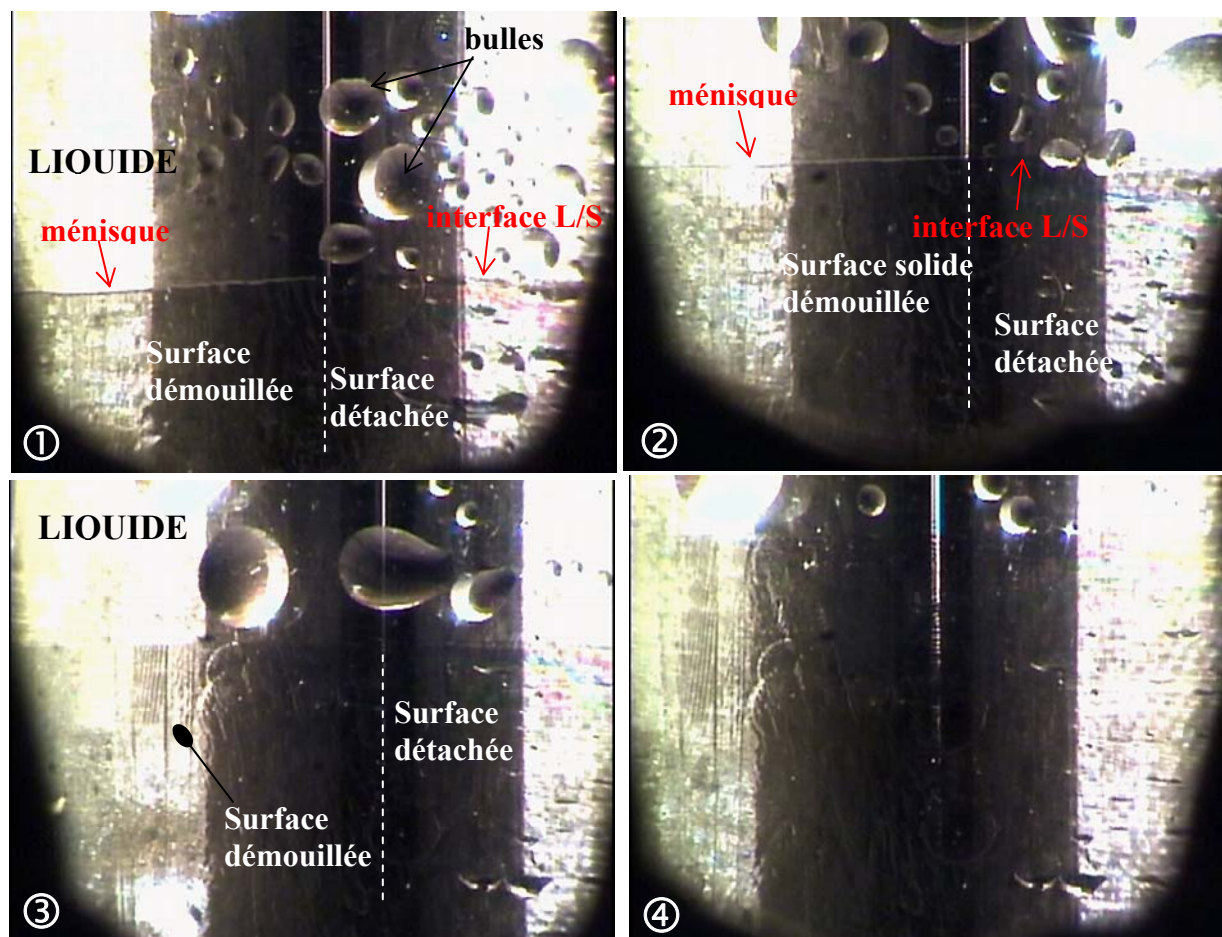


Figure III-4-6. Séquence vidéo de l'expérience de GaSb solidifié sous atmosphère [90%Ar/10%H₂] (M18) montrant à la fois du démouillage localisé (surface démouillée avec facettes) et du détachement thermomécanique où la surface du solide est incrustée de bulles.

L'analyse de la surface du lingot est donnée sur la Figure III-4-7 : i) photographie de face du lingot séparé en 3 zones : la zone A est caractérisée par la présence de nombreuses bulles révélatrice d'une croissance en contact, la zone B contient une zone facettée au milieu d'une zone de contact et la zone C est une surface en contact avec le creuset ; ii) image MEB de la transition germe/lingot avec observation des bulles (zone A) ; iii) observation des stries à la binoculaire ; iv) image MEB à fort grandissement d'une strie (zone C) et de la zone facettée (zone B).

La dernière moitié du lingot est marquée par des stries prouvant l'occurrence du détachement thermomécanique.

L'échantillon de GaSb a donc principalement solidifié en contact avec le creuset en silice dans une atmosphère réductrice.

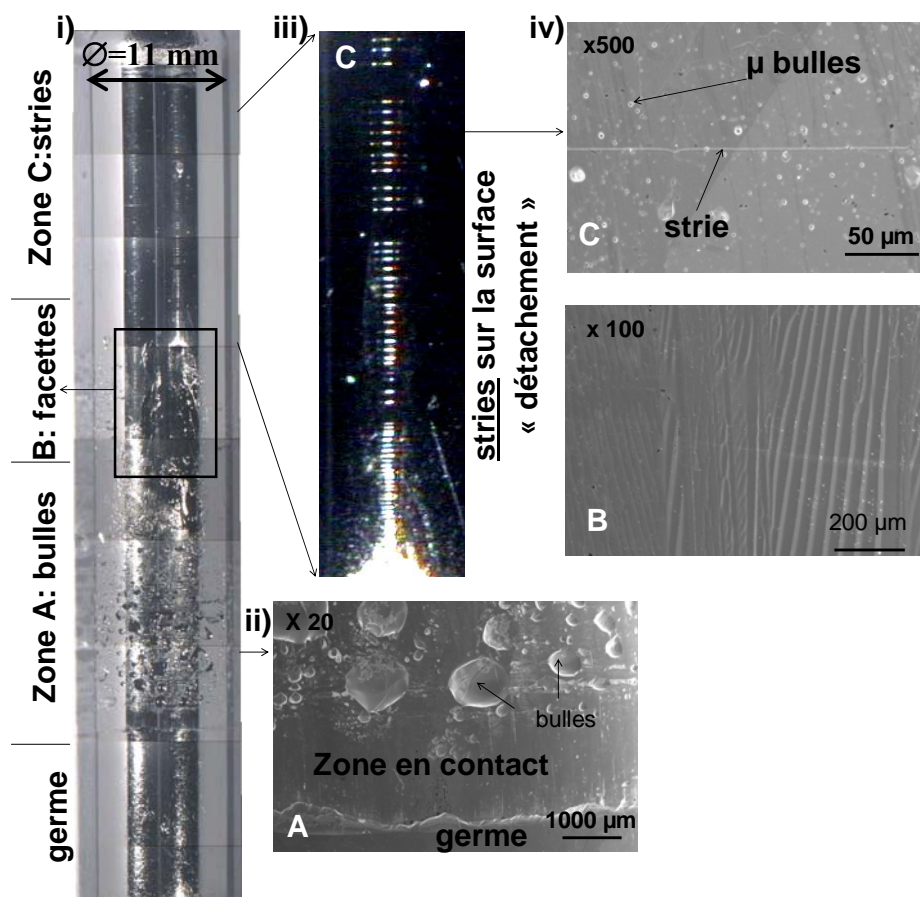


Figure III-4-7. Morphologie de la surface du lingot de GaSb solidifié sous atmosphère neutre (M19).

III-4-4. Cas de la pollution de surface des échantillons

Une expérience de solidification a été menée avec un échantillon d'InSb volontairement pollué (M3).

Après élaboration, l'échantillon a été poli et nettoyé à l'alcool puis à l'eau désionisée. Il a été exposé à l'air pendant 24 heures afin d'oxyder sa surface. L'observation in-situ de l'interface a été difficile à cause de l'importante pollution chimique à l'interface liquide-creuset. De plus, la croissance a été principalement attachée. Des microcristaux noirs, probablement des oxydes d'indium, ont été observés à la surface du lingot.

Il semblerait donc qu'une oxydation excessive de la surface de l'échantillon ne permet pas d'obtenir du démouillage dans le cas de l'InSb.

III-5. Discussion des résultats

III-5-1. Synthèse des résultats expérimentaux

Les résultats présentés en détail dans les paragraphes précédents ont été choisis parmi de nombreuses expériences. L'ensemble des résultats est présenté sous forme de tableaux en fonction de la nature chimique de l'atmosphère de remplissage dans l'ampoule.

Tableau III-5-1. Tableau de synthèse des expériences menées sous atmosphère oxydante.

*Exp.	Paramètres expérimentaux									Observations et résultats
	** H_g mm	L_{ling} mm	$V_{mm.h^{-1}}$	Gaz	P_0 mbar	e_0 μm	T_0 $^{\circ}C$	T_{max} $^{\circ}C$	T_{bull} $^{\circ}C$	
M5 GaSb_1	18	82	100 puis 5	Ar standard (pompe à diffusion)	200	100	44	85	X	Démouillage sur 70% de la surface : $15 < e < 20 \mu m$ stable sur 30 mm.
M12 GaSb_6	18	70	5-10	Air 21% O_2 /78% N_2	200	70- 100	37	63	58	Démouillage sur quelques millimètres ($e=20 \mu m$), puis croissance attachée avec stries.
M15 GaSb_6/7	15	75	5-10	Air	200	50- 70	44	100	63 96	60% de surface démouillée : sur 25 mm puis 10 mm : $10 < e < 34 \mu m$.
M1 InSb_1	17	81	5	Ar standard (p. à diff.)	200	150	45	339	130	Attaché, bulles, démouillage à la fin de la solidification sur 5 mm.
M2 InSb_2	12	77	5	Ar standard (p. à diff.)	200	150	47	459	110	Attaché, bulles à la surface.
M3 InSb_3 pollué	15	78	5	Ar standard (p. à diff.)	200	120	40	125	60	Attaché et pollution de surface.
M16 InSb_6	15	72	5-10	Air	200	60	38	61	58	Croissance attachée, observation détachement thermomécanique.

* **M** : numéro de l'expérience et **_n** : de la charge ; ** H_g : hauteur du germe ; L_{ling} : longueur du lingot ; P_0 : pression de gaz de remplissage ; e_0 : espacement initial ; T_0 : température initiale du porte-croset à la phase de reprise sur germe ; T_{max} : température maximum du porte-croset pendant la solidification ; T_{bull} : température du porte-croset lors de la formation d'une bulle à l'interface L/S.

Tableau III-5-2. Tableau de synthèse des expériences menées sous basse pression.

Exp.	Paramètres expérimentaux										Observations et résultats
	* H_g mm	L_{ling} mm	$V_{mm.h^{-1}}$	Gaz	Getters	P_0 mbar	e_0 μm	T_0 $^{\circ}C$	T_{max} $^{\circ}C$	T_{bull} $^{\circ}C$	
M13 GaSb_7	18	73	5-10	Air	10	$\leq 1^*$	100	40	452	X	Impossibilité de former un ménisque, interface de solidification discontinue (fusion « alvéolée »), observation détachement thermomécanique.

M14 GaSb_8	17	75	5-10	Air	6	$\leq 1^*$	70-80	39	180	X	Idem
M17 InSb_7	13	72	5-10	Air	6	$\leq 1^*$	80-90	46	100	X	Idem

* Remplis à 200 mbar mais les getters ont fortement sinon totalement absorbé les gaz (la pression résiduelle est de 1 mbar selon SAES, fournisseur des getters).

Tableau III-5-3. Tableau de synthèse des expériences menées sous atmosphère inerte ultra haute pureté.

Exp.	Paramètres expérimentaux										Observations et résultats
	$*H_g$ mm	L_{ling} mm	V mm.h ⁻¹	Gaz	Getters	P_0 mbar	e_0 μm	T_0 °C	T_{max} °C	T_{bull} °C	
M19 GaSb_9	8	65	5-10	Ar HP	6	200	80-100	40	62	62	Croissance attachée et détachement thermomécanique (striation de la surface du lingot), nombre de stries élevé (jusqu'à 2,5 stries/mm).
M20 InSb_8	10	67	5-10	Ar HP	6	200	100-120	34	53	40 47	Croissance attachée et détachement thermomécanique (striations de la surface du lingot).

Tableau III-5-4. Tableau de synthèse de l'expérience menée sous atmosphère réductrice haute pureté.

	Paramètres expérimentaux									Observations et résultats
Exp.	$*H_g$ mm	L_{ling} mm	V mm.h ⁻¹	Gaz	P_0 mbar	e_0 μm	T_0 °C	T_{max} °C	T_{bull} °C	
M18 GaSb_9	17	75	5-10	90%Ar HP+ 10%H ₂ HP	200	80-100	45	95	65	Densité de bulles de gaz élevée dans le liquide avant solidification. Croissance attachée et démouillage très local (avec e=15μm sur 0,5 cm²), détachement thermomécanique.

III-5-2. Comparaison modèles théoriques et expériences

III-5-2.a Modèles théoriques ❷ et ❸

En collaboration avec l'Université de Timisoara, nous avons calculé des formes de ménisques réelles au sol pour le démouillage de l'InSb et de GaSb. Ce calcul a été réalisé en résolvant l'équation de Laplace à l'aide de la méthode de Runge-Kutta 4 pour la géométrie des échantillons des expériences effectuées au cours de cette thèse [88]. Les valeurs d'angle de contact d'Young θ_Y et d'angle de croissance α prises en compte sont celles publiées dans la littérature pour l'InSb et le GaSb. Celles-ci correspondent à la configuration $\theta_Y + \alpha < \pi$ qui donne nécessairement des ménisques convexes ou convexo-concave (en forme de S).

L'objectif de ce travail a été de calculer les intervalles de la différence de pression $\Delta P = P_C - P_H$ pour lesquelles des ménisques stables peuvent être obtenus.

Tableau III-5-5. Valeurs des différents paramètres pour le calcul des formes de ménisque [88].

Paramètres	Matériau	
	InSb	GaSb
Tension de surface σ_{lv} (N.m ⁻¹)	0,42	0,454
Densité (kg.m ⁻³)	6582	6060
Angle de contact d'Young (degrés)	112	121
Angle de croissance (degrés)	25	31
Hauteur du liquide (m)	60x10 ⁻³	60x10 ⁻³
Rayon du creuset (m)	5,5x10 ⁻³	5,5x10 ⁻³
Accélération de la pesanteur (m.s ⁻²)	9,81	9,81

Des formes de ménisque dites approximatives sont également calculées analytiquement à l'aide d'une approximation de Taylor de 3^{ème} ordre. Elles s'accordent bien avec les résultats numériques pour de faibles valeurs d'espacement (<500 μ m environ), telles qu'on les mesure dans nos expériences.

Les résultats pour l'InSb et le GaSb sont représentés dans les Figure III-5-1 et 2. Un ménisque convexe donne une seule configuration pour laquelle l'angle de croissance est satisfait : point (R₁, h₁) où se trouve l'interface solide-liquide. Un ménisque convexo-concave donne deux configurations possibles : points (R₁, h₁) et (R₂, h₂) séparés par le point d'inflexion donnant la forme en « S » du ménisque.

Les intervalles de différence de pression calculés sont donnés dans le tableau suivant pour chaque matériau et chaque courbure de ménisque.

Les valeurs de la différence de pression $P_C - P_H - \rho g L$ (L : hauteur de la colonne de liquide) sont comprises entre 0 et 150 Pa pour des ménisques calculés approximativement et numériquement.

Le cas ❷ ($\theta_{app} + \alpha > \pi$) donne des résultats similaires pour les valeurs de gammes de pression, avec une courbure concave au lieu d'une courbure convexe.

Les valeurs d'espacement restent cependant élevées comparativement aux valeurs expérimentales dans le cas de GaSb respectivement 1,6 et 1,8 mm dans la Figure III-5-2, ainsi que pour l'InSb dans la Figure III-5-1a. ($e=1,4$ mm). Seul le ménisque calculé à la Figure III-5-1.b a un espacement de 240 μ m proche des valeurs expérimentales. Or, nous n'avons pas obtenu de démouillage stable avec de l'InSb.

Tableau III-5-6. Intervalles de pression $\Delta P - \rho g L$ (Pa) calculés pour l'InSb et le GaSb dans le cas $\theta_Y + \alpha < \pi$ à partir des résultats de Balint *et al.* [88] :

	Intervalles de pression $\Delta P - \rho g L$ (Pa)		
Méthode de résolution	Analytique (Approximation de Taylor)	Numérique (forme réelle)	Numérique (forme réelle)
Forme de ménisque	convexe	convexo-concave	convexe
InSb	47,3-141,7	75,8-131,7	>131,8
GaSb	15,5-136,2	55,1-118,1	>118,2

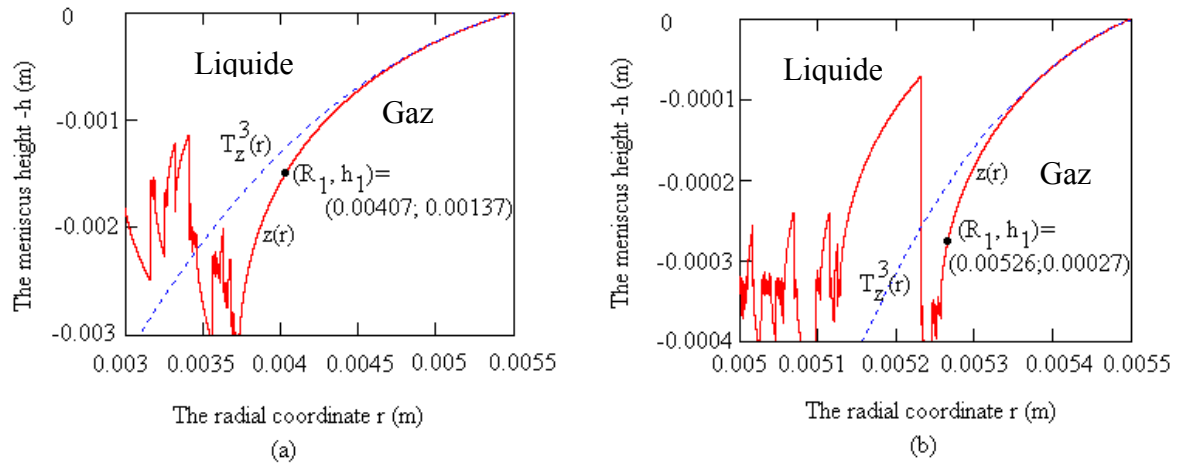


Figure III-5-1. Forme de ménisque convexe pour l'InSb calculé analytiquement par l'approximation de Taylor (en bleu) et numériquement (en rouge) : a) $\Delta P = 3950$ Pa, b) $\Delta P = 4005$ Pa. D'après Balint *et al.* [88].

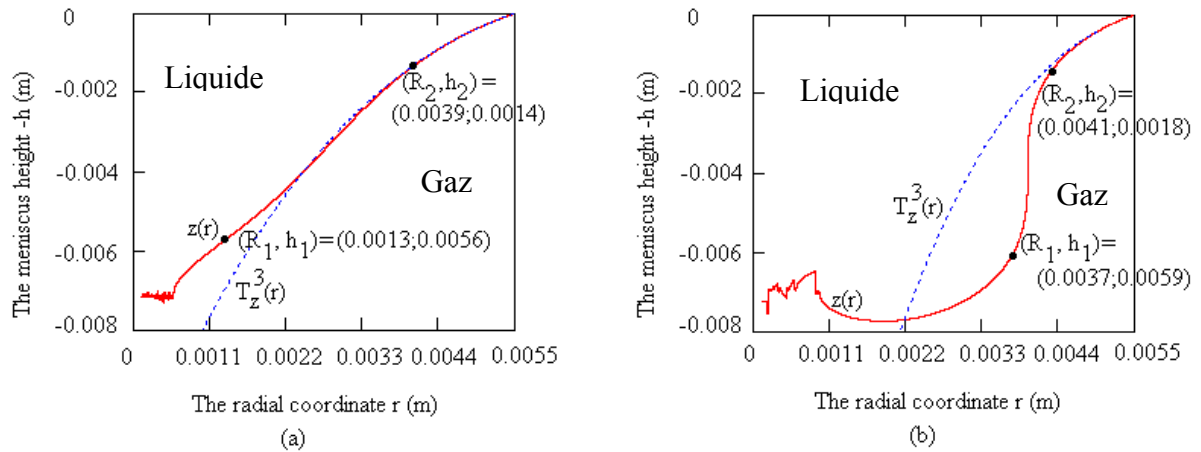


Figure III-5-2. Forme de ménisque calculé analytiquement pour le GaSb par approximation de Taylor (en bleu) et numériquement (en rouge) avec : a) $\Delta P = 3622$ Pa, b) $\Delta P = 3685$ Pa. D'après Balint *et al.* [88].

Ces résultats théoriques s'appliquent à la configuration $\theta_Y + \alpha < \pi$. Les disparités entre les calculs théoriques de l'espacement et les résultats expérimentaux sont significatives dans cette configuration. Par contre, comme l'a montré Palosz [51] dans le cas du Ge/pBN, les

courbures de ménisque et les valeurs d'espacement prédits par les calculs s'accordent mieux avec les résultats expérimentaux dès lors que $\theta_{app} + \alpha > \pi$.

De plus, les valeurs de la différence de pression diffèrent peu entre l'InSb et le GaSb dans les calculs, mais le démouillage n'a été observé que pour le GaSb expérimentalement.

Les figures ci-dessous illustrent la forme de deux ménisques observés au sol à la reprise sur germe dans le cas de l'InSb (mais un démouillage stable ne peut pas être obtenu dans ce cas là) et de celui de GaSb (qui a permis le démouillage).

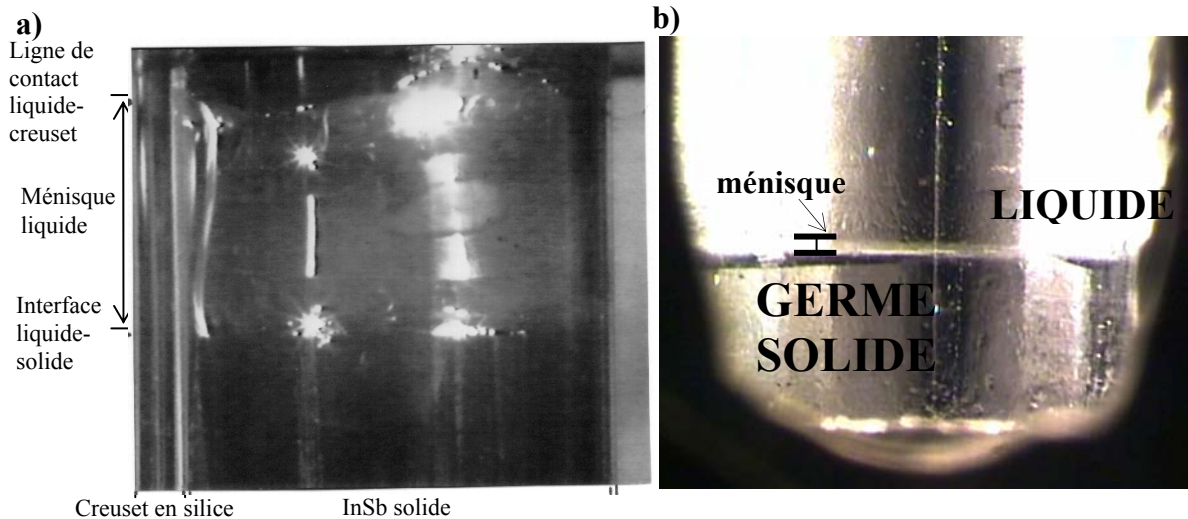


Figure III-5-3. a) Courbure en S, convexo-concave, d'un ménisque d'InSb à la reprise sur germe [11]; b) Ménisque de GaSb à la reprise sur germe supposé concave.

En fin de compte, il apparaît que les calculs de formes de ménisques ne permettent d'expliquer l'obtention du démouillage que si l'angle de mouillage apparent, et peut être aussi l'angle de croissance, sont plus importants que leurs valeurs à l'équilibre rapportées dans la littérature.

III-5-2.b Modèle ④

Considérons le modèle analytique basé sur l'analyse adimensionnelle du bilan des flux de gaz dans un creuset fermé appliqué à notre cas [Annexe II].

Si l'on considère un espacement de 60 μm à l'état stationnaire, la pression de gaz au-dessus de la colonne de liquide calculée vaut 1 mbar (pour le GaSb). Même si l'on prend en compte uniquement l'hydrogène dans l'expérience M18 (10% H_2 soit 20 mbar), cette valeur de pression calculée ne paraît pas réaliste.

Ce modèle n'est apparemment pas valable pour estimer la valeur de l'espacement dans le cadre de nos expériences. Mais on ne peut pas exclure que ce mécanisme a été vu dans le cas de l'expérience M18.

III-5-3. Conclusion

Le présent travail expérimental est le premier permettant d'observer in-situ et de visu, la région au-dessus de l'interface de solidification. La possibilité de pouvoir regarder les films en accéléré a également permis d'observer des dynamiques difficilement perceptibles à la

vitesse de solidification (5mm.h^{-1}), telle que celle des bulles de gaz dans la phase liquide en présence d'un ménisque.

Grâce au dispositif expérimental de visualisation in-situ, de nombreux doutes concernant le démoillage ont été levés :

- Les modèles ②, ③, et ④, mettant en œuvre un ménisque et deux lignes triples se déplaçant à la même vitesse, sont validés. Cette conclusion est fondamentale.
- Le ménisque est apparemment concave lorsque le démoillage est stable dans nos expériences. Or, selon l'étude de stabilité et le calcul de formes de ménisque, la croissance est aussi stable pour un ménisque concave. Il y a donc un bon accord entre calculs et expériences.
- Une vitesse de croissance élevée n'a pas déstabilisé le démoillage.
- La formation d'îlots a été observée et en particulier en cas d'interaction antérieure à la solidification à l'interface liquide/solide.
- Une expérience a pu être montrée du mécanisme ④ sur une petite zone. Toutefois, les valeurs théoriques d'espacement calculées à partir de ce modèle ne concordent pas avec les résultats expérimentaux.
- En l'absence de gaz dans l'ampoule, ni le ménisque ni le démoillage n'ont été observés. Les films ont d'ailleurs permis d'identifier le phénomène de « fusion alvéolée » qui, à notre connaissance, n'a pas été mis en évidence par d'autres équipes scientifiques.
- Le contrôle de la différence de pression des gaz s'est avéré nécessaire comme prévu mais a montré des limites lorsque les conditions de mouillage sont trop défavorables, car on ne peut pas maintenir un ménisque stable.
- La distinction entre le détachement thermomécanique et le démoillage est désormais clarifiée par la présence d'interférences de lumière et de stries à la surface du solide.

De plus, le démoillage n'a eu lieu que dans les cas suivants :

- Seules les expériences menées sur le GaSb ont montré du démoillage stable.
- Parmi les expériences menées sur le GaSb, seules les atmosphères contenant de l'oxygène ont permis d'observer in-situ le démoillage.

Le résultat significatif de ces expériences sous atmosphère contrôlée est le rôle supposé positif de l'oxydation pour l'obtention du démoillage dans le cas de GaSb sur SiO_2 . En conséquence, il apparaît que l'ajout d'oxygène peut permettre d'obtenir du démoillage dans les cas a priori défavorables de θ_Y faible, pour lesquels le contrôle de la différence de pression s'avère inefficace. L'importance de ce résultat en termes d'application pour un procédé mérite d'être soulignée. Quels sont alors les mécanismes mis en jeu dans la modification des propriétés de mouillabilité par l'oxydation ? Quelle est (ou sont) la (ou les) différence(s) majeure(s) entre les deux matériaux, l'InSb et le GaSb, sous atmosphère oxydante ?

Il est d'ailleurs très difficile d'étayer cette conclusion par la caractérisation de films d'oxyde à la surface des lingots dont l'épaisseur serait de quelques dizaines d'angströms [89]. Une éventuelle contamination par l'air après extraction du lingot est inévitable. La forme cylindrique et la taille des échantillons compliquent le travail d'un point de vue technique relativement aux installations des différentes méthodes de caractérisation de surface. Nous allons ainsi étudier dans le chapitre suivant la thermodynamique des équilibres mettant en jeu les composés InSb et GaSb avec l'oxygène et la silice. Cette étude vise à déterminer la nature des composés chimiques formés à l'équilibre et celle des interactions entre ces différents composés.

IV-1. IntroductionIV-1-1. Introduction à la thermodynamique de l'adhésion et présentation des motivations

Les expériences de démoillage réalisées sous atmosphère contrôlée ont montré que la présence d'oxygène dans l'atmosphère de remplissage est un paramètre critique dans certains cas. En effet, le démoillage a été obtenu pour le GaSb sous argon standard et sous air dans un creuset en silice sans revêtement. Il n'a pas été obtenu pour l'InSb dans les mêmes conditions pas plus que pour le GaSb sous atmosphère neutre et réductrice. Ainsi, cet effet positif de l'oxygène ne s'avère pas être efficace pour l'InSb dont les valeurs de paramètres de mouillage avec la silice (angle de contact θ_Y , angle de croissance α , travail d'adhésion W_a et de cohésion W_c) ne diffèrent pourtant pas significativement de ceux du GaSb.

Nous avons déjà mis l'accent sur l'aspect critique des interactions liquide-creuset dans le cadre du procédé de démoillage (introduction et chapitre II). La méthode des gouttes posées, employée par Harter [35, 36] pour les liquides semiconducteurs III-V, permet de quantifier la relative affinité d'un liquide sur un substrat solide en déterminant θ_Y , W_a et W_c . Les valeurs de ces paramètres pour les couples InSb/SiO₂ et GaSb/SiO₂ sont comprises dans la gamme correspondant aux couples dits non-réactifs avec la silice.

Eustathopoulos et Drevet [25, 90] ont établi des critères afin de définir la réactivité intrinsèque d'un couple métal pur/oxyde ionocovalent (céramiques telles que la silice, l'alumine et la zircone). Les couples non-réactifs ont des angles de contact supérieurs à 110° environ. La courbe représentant l'évolution de l'angle de contact (θ_Y) avec le logarithme de la fraction molaire d'oxygène ($\log X_O$) dissout de la céramique oxyde dans le métal liquide permet de distinguer les couples métal-céramique réactifs des non-réactifs (figure ci-dessous).

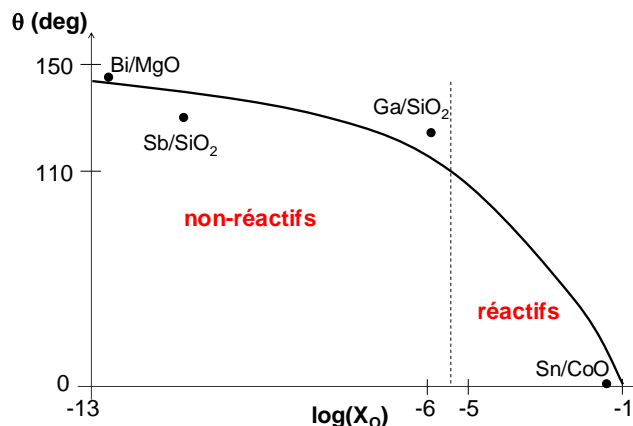


Figure IV-1-1. Courbe de tendance de la variation des angles de contact expérimentaux en fonction de la valeur calculée de la fraction molaire d'oxygène dissout de la silice dans le métal pour plusieurs systèmes métal/oxyde, d'après [90]. Quelques systèmes sont indiqués à titre d'exemple.

Pour les couples InSb/SiO₂ et GaSb/SiO₂, les angles de contact sont supérieurs à 110° et le rapport du travail d'adhésion sur celui de cohésion ($W_a/2\sigma$) vaut 31 et 24% respectivement. Ce rapport informe sur le type d'interaction formé à l'interface entre le liquide et le substrat, et par extension entre le liquide et le creuset en silice dans le cadre du procédé de démouillage.

Chatain *et al.* [91] et Sangiorgi *et al.* [92] ont déterminé la nature des interactions à l'interface entre un métal pur liquide non-réactif et un oxyde ionocovalent. Ces auteurs ont développé une équation empirique qui s'accorde avec les valeurs expérimentales du travail d'adhésion W_a et prend en compte à la fois les liaisons métal-O²⁻ et métal-oxyde ionocovalent (voir figure ci-dessous). Pour la silice, ils obtiennent :

$$W_{\text{exp}} = 0,185 Q \text{ avec } Q = (1/\Omega_{\text{Me}}) \left[\overline{\Delta H}_{\text{O(Me)}}^{\infty} + 1/2 \left(\overline{\Delta H}_{\text{Si(Me)}}^{\infty} \right) \right]$$

avec Ω_{Me} l'encombrement interfacial molaire des atomes du métal qui forment les liaisons Me-O et Me-Si. Ce paramètre est calculé à partir du volume molaire du métal liquide V_{Me} . Le paramètre Q est le travail d'adhésion théorique.

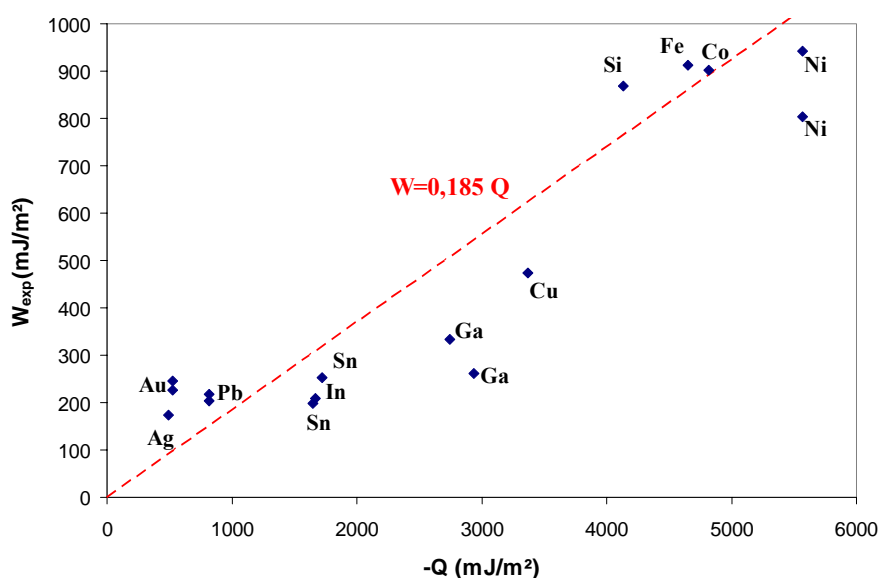


Figure IV-1-2. Valeurs expérimentales du travail d'adhésion de différents métaux purs sur la silice en fonction des valeurs de Q (travail d'adhésion théorique). D'après Chatain *et al.* [91].

Ces auteurs en concluent que l'interface d'un système métal pur non-réactif/oxyde ionocovalent (céramique) est régie par des interactions chimiques et non uniquement par des liaisons de type Van der Waals (interactions physiques). D'après Harter *et al.* [36], les fractions non négligeables du travail d'adhésion par rapport à celui de cohésion amènent à la même conclusion en ce qui concerne les solutions stœchiométrique InSb (31%) et GaSb (24%). Les interactions seraient donc de nature chimique à l'interface avec la silice.

Eustathopoulos et Drevet [90] ont étudié le même problème en essayant d'établir une corrélation entre le travail d'immersion W_i ($W_i = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} = -\sigma_{LV} \cos \theta$) et des grandeurs thermodynamiques représentatives d'interactions chimiques à l'interface métal pur non-réactif/céramique. Mais la corrélation la plus significative est celle établie entre W_a et σ_{LV} ($W_a \approx 0,4 \sigma_{LV}$). D'après les auteurs, cette corrélation s'accorde qualitativement avec les modèles d'interfaces basés sur les interactions physiques de type Van der Waals. Un écart important à la corrélation signifie alors que l'interface métal pur/céramique est modifiée par la

formation d'une phase intermédiaire. Cette dernière est constituée par exemple de l'oxyde métallique, et crée donc une interaction chimique (voir la Figure IV-1-3).

Si l'on considère les mesures effectuées par Harter [36], le rapport W_a/σ_{LV} vaut 0,48 pour le couple GaSb/SiO₂ et 0,67 pour InSb/SiO₂. Ces couples ne seraient donc pas réactifs à leur température de fusion (voir la Figure IV-1-3).

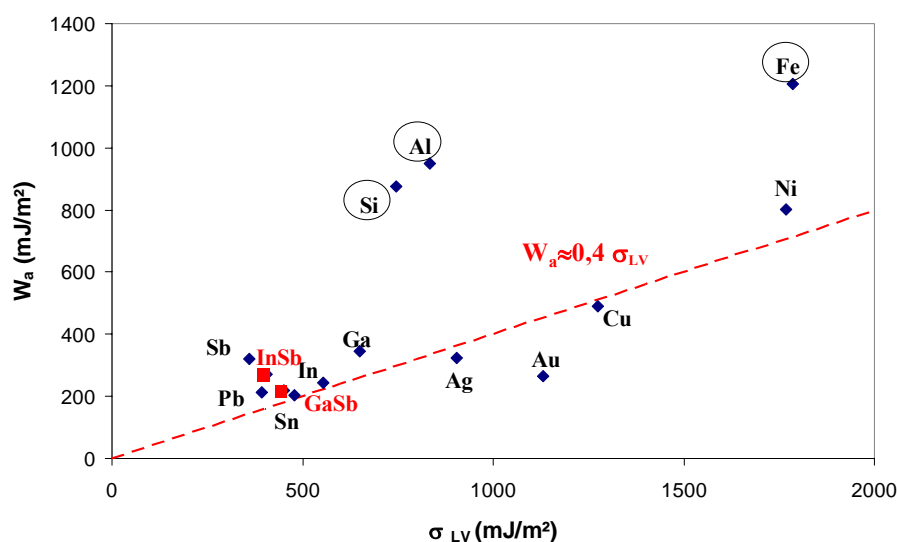


Figure IV-1-3. Valeurs expérimentales du travail d'adhésion de différents métaux purs sur l'alumine en fonction des valeurs de la tension de surface liquide-vapeur. Les métaux réactifs sont entourés. D'après Eustathopoulos et Drevet [90].

Ainsi, l'interface d'un système métallique pur non-réactif avec un oxyde ionocovalent peut être gouvernée par deux types d'interactions : soit physique (Van der Waals) soit chimique (formation d'un composé oxyde) voire une combinaison des deux. Dans le cas des couples InSb/SiO₂ et GaSb/SiO₂, la littérature ne nous permet pas de conclure, le rapport W_a/W_C indiquant une interaction chimique et le rapport W_a/σ_{LV} une interaction physique.

Par ailleurs, les expériences de gouttes posées réalisées par Harter [35, 36] ont montré des résultats intéressants quant à l'influence de la pollution par l'oxygène. Duffar *et al.* [10] ont observé qu'une goutte de GaSb ou d'InSb sur SiO₂ ou sur Al₂O₃ adoptait dès la fusion une forme métastable caractérisée par un angle de contact apparent de 160° environ. Si on applique des vibrations mécaniques, la ligne triple se déplace de manière à atteindre la valeur de l'angle de contact d'Young θ_Y avec $\theta_Y < \theta_{app}$ (voir Figure IV-1-4).

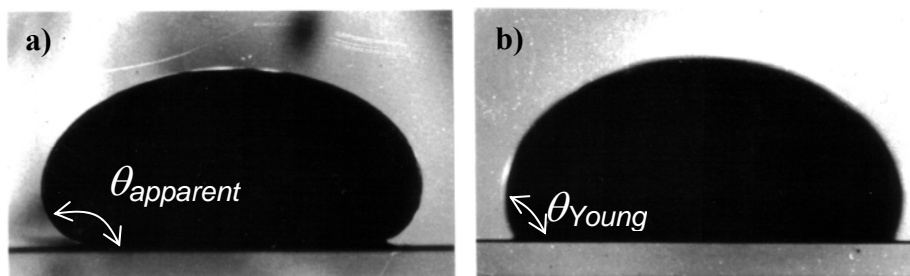


Figure IV-1-4. Observation d'une goutte de GaSb posée sur un substrat d'Al₂O₃ sous une atmosphère polluée par l'oxygène (pression partielle d'oxygène relativement élevée): a) à la fusion : $\theta_{app}=160^\circ$, b) après vibrations mécaniques : $\theta_Y=112^\circ$ [35].

Eustathopoulos *et al.* [25] précisent dans leur ouvrage qu'un film d'oxyde se forme à la surface d'une goutte lorsque la pression d'oxygène environnante est supérieure à la pression d'équilibre de formation de l'oxyde correspondant. Une valeur si élevée de l'angle de contact apparent résulterait donc de l'inertie de la ligne triple causée par la présence du film solide d'oxyde à la surface libre de la goutte.

Eustathopoulos *et al.* [93] ont aussi établi une relation qui permet de déterminer la transition de mouillage causée par l'oxygène présent dans l'atmosphère d'un four pour un couple non réactif (« *oxygen-wetting transition* »). En effet, pour un couple métal/oxyde ionocovalent donné, l'angle de contact diminue fortement lorsque la pression d'oxygène P_{O_2} atteint une valeur critique à une température constante. Cette valeur critique définit la transition de mouillage-oxygène et est notée P'_{O_2} :

$$P'_{O_2} (bar) = 10^{-9} \exp(2\Delta G_{O(M)}^{xs}/RT) \quad \text{IV-1.1}$$

où $\Delta G_{O(M)}^{xs}$ est l'enthalpie libre d'excès de l'oxygène dans le métal.

Ces auteurs expliquent la diminution de l'angle de contact en deux étapes :

- Dans un premier temps, l'adsorption de groupes d'atomes oxygène-métal à l'interface métal-oxyde entraîne la diminution de la tension de surface σ_{SL} lorsque la pression P_{O_2} augmente.
- En augmentant de nouveau P_{O_2} , c'est la tension de surface σ_{LV} qui diminue, modifiant alors les propriétés de mouillage et diminuant θ .

De ces constats et des résultats expérimentaux du chapitre III émane l'idée d'effectuer des calculs d'équilibre thermodynamique afin de révéler l'éventuelle présence d'un **film d'oxyde solide** et d'estimer la relative **réactivité** de nos systèmes dans les conditions expérimentales (T , P_{O_2}).

L'étude thermodynamique à l'équilibre de la formation de phases aux interfaces (surface libre et interface liquide/creuset) pourrait nous permettre d'élucider les différences constatées entre les deux systèmes InSb/SiO₂ et GaSb/SiO₂.

IV-1-2. Méthodologie

Dans un premier temps, nous introduirons les divers mécanismes et notions de thermodynamique en présentant des calculs analytiques dans le cas de nos systèmes. Ensuite à l'aide du logiciel de calcul d'équilibre thermodynamique de phases FactSage, nous entreprenons de déterminer la nature chimique, le nombre et la quantité des phases condensées et gazeuses lors des expériences de solidification dans une gamme de température et pour une pression de remplissage données.

Les objectifs concernant les effets de la contamination chimique sont les suivants :

- Identifier les éléments chimiques en présence dans le dispositif expérimental de solidification des antimoniures (InSb et GaSb).
- Etudier les interactions liquide-creuset et estimer la relative réactivité des antimoniures liquides avec la silice.
- Déterminer les différentes phases formées à l'équilibre thermodynamique dans les gammes de température intéressantes en fonction de la nature et de l'activité chimique d'un ou plusieurs éléments identifiés comme actifs.

- Déterminer l'activité chimique des impuretés dissoutes dans le bain liquide (saturé ou non en composés intermédiaires) à partir des données disponibles dans la littérature.
- Prédire en fonction de ce dernier résultat, l'évolution de la tension superficielle et de l'angle de contact à l'aide des relations empiriques présentées au § IV-1-1.

IV-1-3. Identification des différentes sources de contamination

Dans le cadre de la cristallogénèse de composés semiconducteurs (ex : GaSb, InSb, ...), le dispositif Bridgman peut présenter plusieurs sources de contamination :

- La charge, dont la pureté va dépendre successivement de la pureté initiale des éléments, du procédé de synthèse dans le cas d'un composé et de la procédure de nettoyage chimique.
- Le creuset, qui produit des gaz résiduels suite à son dégazage lors de l'augmentation de température dans l'enceinte du four et surtout lors du scellement du tube. Sa composition chimique et sa réactivité avec le semiconducteur peuvent engendrer la dissolution d'une impureté dans le bain liquide, oxygène ou métal (Si dans le cas d'un creuset en silice).
- L'atmosphère dans l'ampoule scellée, dont la pureté dépend fortement de l'instrumentation à vide (pompe turbo-moléculaire, pompe à diffusion) lors du rinçage de l'ampoule, de celle des sources de gaz de remplissage (principalement des bouteilles d'argon) et des étapes de dégazage dans les procédés de synthèse et de re-solidification.

A l'aide d'un spectromètre de masse, Harter [35] a identifié et mesuré les pressions partielles des différents gaz résiduels pendant le scellement d'un tube de silice fabriqué par Heraeus : $P[\text{H}_2\text{O}] \leq 10^{-7}$ mbar, $P[\text{H}_2] \leq 4 \cdot 10^{-8}$ mbar, $P[\text{N}_2 + \text{CO}] \leq 2 \cdot 10^{-8}$ mbar, $P[\text{CO}_2]$ et $P[\text{O}_2] \leq 10^{-9}$ mbar. Ces gaz résiduels rendent difficile la garantie d'une atmosphère inerte pure de référence.

Palosz [94, 95] a également réalisé une étude du problème de dégazage des tubes de silice provenant de fabricants différents. Il a identifié et mesuré les pressions partielles des différents gaz résiduels dans des conditions différentes. L'auteur a étudié l'influence de la température et de la durée de dégazage, de la géométrie de l'ampoule, de la composition chimique du semiconducteur et du revêtement en graphite sur la silice (réduction des oxydes, de l'eau en hydrogène avec formation de monoxyde de carbone). Les pressions partielles des gaz résiduels sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Harter mais elles diffèrent entre les deux types de verre de silice étudiés (Heraeus ou GE). Dégazer une ampoule à haute température réduit la teneur des gaz de plusieurs ordres de grandeur selon cet auteur. Afin de garantir la haute pureté de l'atmosphère inerte, nous avons utilisé des getters et de l'argon ultra haute pureté (avec un purificateur intégré à la bouteille).

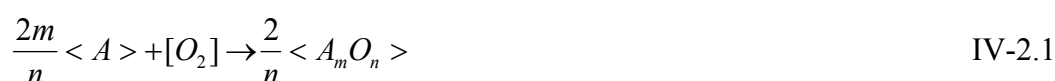
Finalement, nous pouvons nous attendre à trouver dans l'atmosphère des ampoules des expériences sous argon standard et sans getters du chapitre III : $[\text{H}_2]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{CO}]$, $[\text{N}_2]$ et $[\text{O}_2]$ avec l'oxygène comme constituant principal. Après dégazage de la silice dans l'ampoule, la pression partielle de $[\text{O}_2]$ y est d'environ 4×10^{-4} - 10^{-3} mbar (soit 2 à 5 ppm poids dans l'atmosphère gazeuse ou 2×10^{-10} - 5×10^{-10} moles), alors qu'elle est de 40 mbar pour l'air (soit 2×10^{-5} moles). On considère que la teneur en oxygène n'excède pas 1 ppm poids dans l'atmosphère neutre d'ultra haute pureté avec les getters.

IV-2. Analyse thermochimique des équilibres hétérogènes : calculs analytiques pour l'étude de l'oxydation de l'InSb et du GaSb, et de la contamination par le verre de silice

IV-2-1. Diagramme d'Ellingham des oxydes d'antimoine, d'indium et de gallium, étude de leur réduction par l'hydrogène et de la solubilité de O₂

IV-2-1.a Réaction d'oxydation

Le diagramme d'Ellingham est un ensemble de courbes des enthalpies libre standard des réactions d'oxydation des éléments métalliques $\langle A \rangle$ pour former un oxyde $\langle A_m O_n \rangle$ en fonction de la température selon :



L'expression de l'enthalpie libre standard d'une telle réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{IV-2.2}$$

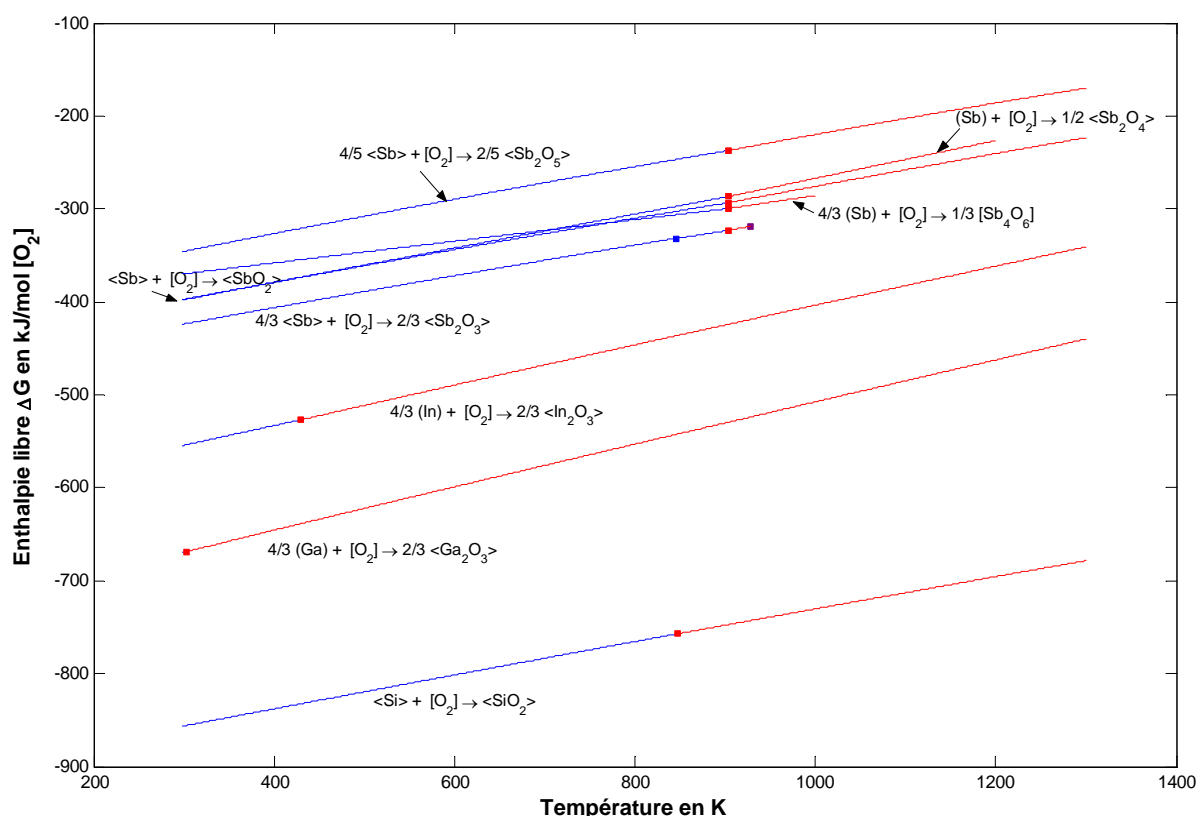


Figure IV-2-1. Courbes d'Ellingham calculées pour In, Ga, Sb et Si purs pour 1 mole de [O₂] à partir des données [96, 97]. Les carrés bleus correspondent à une transformation allotropique, rouges à la fusion de l'élément pur et violet à la fusion de l'oxyde.

La diminution de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ correspondant à une réaction joue le rôle d'énergie motrice dans la formation de l'oxyde métallique. Les résultats sont représentés

dans la Figure IV-2-1 qui constitue le diagramme d'Ellingham appliqué aux oxydes des éléments que nous étudions. Toutes les transformations sont prises en compte dans le calcul de $\Delta_r G^\circ$: transformation allotropique, fusion de l'élément ou de l'oxyde lorsque ces dernières sont connues. La méthode de calcul des courbes de variation d'enthalpie libre standard de formation des oxydes de Ga, In et Sb est donnée en Annexe V.

Ce diagramme d'Ellingham permet d'identifier les oxydes formés les plus stables pour 1 mole d'oxygène à une température donnée. Pour l'indium, l'oxyde le plus stable est $\langle \text{In}_2\text{O}_3 \rangle$ à l'état solide. Pour le gallium et l'antimoine, ce sont respectivement $\langle \text{Ga}_2\text{O}_3 \rangle$ et $\langle \text{Sb}_2\text{O}_3 \rangle$ également à l'état solide. Cependant, la silice constituant le creuset est le composé le plus stable du diagramme car $\Delta_r G^\circ$ est la plus négative.

- Calcul de la pression d'oxygène à l'équilibre pour former les oxydes à partir d'un élément allié $\langle \langle \text{In} \rangle \rangle$, $\langle \langle \text{Sb} \rangle \rangle$ ou $\langle \langle \text{Ga} \rangle \rangle$

A l'aide des valeurs de variation d'enthalpie libre de formation des oxydes $\Delta_r G^\circ$ calculées précédemment pour les courbes d'Ellingham, on calcule la valeur de la pression de $[\text{O}_2]$ à l'équilibre selon l'expression généralisée suivante :

$$\log P_{\text{O}_2} = \frac{2}{n} \frac{\Delta_r G_{\langle A_m \text{O}_n \rangle}^\circ}{RT \ln 10} - \frac{2m}{n} \log X_{\langle \langle A \rangle \rangle} \quad \text{IV-2.3}$$

Avec $X_{\langle \langle A \rangle \rangle}$ la fraction molaire de l'élément métallique. Cette expression peut s'écrire sous la forme d'une équation de droite pour X constante :

$$\log P_{\text{O}_2} = \frac{B}{T} + C \quad \text{avec} \quad B = \frac{2}{n} \frac{\Delta_r G_{\langle A_m \text{O}_n \rangle}^\circ}{R \ln 10} \quad \text{et} \quad C = -\frac{2m}{n} \log X_{\langle \langle A \rangle \rangle}$$

Les résultats sont présentés à la Figure IV-2-2 en traçant les droites $\log P_{\text{O}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Les calculs des coefficients B et C sont donnés pour chaque oxyde dans le tableau ci-dessous. Ils permettent de calculer la pression d'oxygène à l'équilibre pour la formation de chaque oxyde à une température donnée.

Tableau IV-2-1. Détermination des coefficients B et C pour le calcul de la pression de $[\text{O}_2]$ à l'équilibre pour former un oxyde d'indium, de gallium ou d'antimoine.

	$\log P_{\text{O}_2} = B/T + C$ (P en 10^3 mbar)		
	Intervalle de température en K		
Oxydes	[298 à 845]	[845 à 903,9]	[903,9 à 928]
$\langle \text{Sb}_2\text{O}_3 \rangle$	$B = -24800$; $C = 9,3$	$B = -24100$; $C = 8,3$	$B = -25400$; $C = 9,8$
	[298 à 903,9]		[903,9 à 1300]
$\langle \text{Sb}_2\text{O}_5 \rangle$	$B = -20900$; $C = 9,7$		$B = -20800$; $C = 9,1$
$\langle \text{Sb}_2\text{O} \rangle$	$B = -23400$; $C = 9,4$		$B = -23600$; $C = 9,5$
$\langle \text{Sb}_2\text{O}_4 \rangle$	$B = -23600$; $C = 9,9$		$B = -24600$; $C = 10,9$
$[\text{Sb}_4\text{O}_6]$	$B = -21100$; $C = 7,3$		$B = -22500$; $C = 8,8$
	[298 à 302,9]		[302,9 à 1300]
$\langle \text{Ga}_2\text{O}_3 \rangle$	$B = -38400$; $C = 11,7$		$B = -38600$; $C = 12,4$
	[298 à 429,78]		[429,78 à 1300]
$\langle \text{In}_2\text{O}_3 \rangle$	$B = -32200$; $C = 11,4$		$B = -32300$; $C = 11,6$

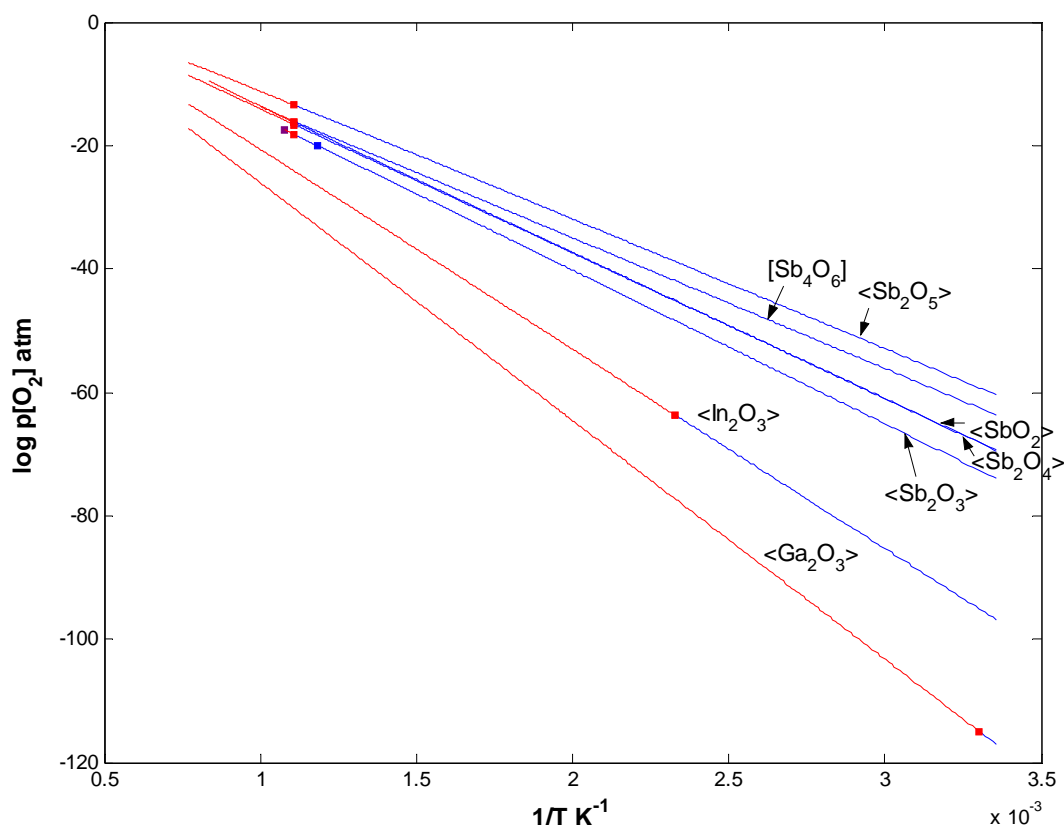


Figure IV-2-2. Variation de la valeur de la pression de $[O_2]$ ($\log P_{O_2}$) nécessaire pour former l'oxyde à l'équilibre en fonction de la température, pour des métaux alliés InSb et GaSb.

Le tableau ci-dessous donnent les valeurs de P_{O_2} calculées à l'équilibre pour former l'oxyde correspondant. Seul l'oxyde le plus stable de chaque élément est considéré.

Tableau IV-2-2. Valeurs de pressions de $[O_2]$ à l'équilibre avec l'oxyde à certaines températures.

	P_{O_2} (en mbar)		
	Température en K		
Oxydes	298 (T_{amb})	900 ($>T_{InSb} = 797$)	1100 ($>T_{GaSb} = 985$)
<Sb ₂ O ₃ >	$10^{-71} \cong 0$	4×10^{-16}	ND
<Ga ₂ O ₃ >	$\cong 0$	4×10^{-28}	3×10^{-20}
<In ₂ O ₃ >	$\cong 0$	4×10^{-22}	10^{-15}

Il apparaît d'après ce tableau qu'il faudrait une pression d'oxygène inférieure à 10^{-20} mbar environ à 1100 K pour éviter la formation d'un oxyde. Le calcul thermodynamique nous indique donc que l'oxygène réagit avec l'indium ou le gallium à la surface du liquide pour former spontanément les oxydes solides <In₂O₃> ou <Ga₂O₃> lors de nos expériences sous atmosphères oxydantes. Pour les expériences neutres d'ultra haute pureté, l'argon est scellé sous une pression de 200 mbar contenant 0,01 ppm massique de $[O_2]$ soit environ 10^{-12} moles de $[O_2]$ (à 300 K, cela correspond à une pression partielle de 2×10^{-6} mbar dans l'ampoule). Les getters à base de zirconium utilisés piègent les gaz oxydants résiduels mais on ne connaît

pas la pression d'oxygène en équilibre avec le getter. Toutefois, il paraît difficile d'atteindre les très basses valeurs calculées à l'équilibre.

Ce diagramme ne répertorie pas tous les oxydes connus tels que $[\text{Ga}_2\text{O}]$ et $[\text{In}_2\text{O}]$. Ce sont deux oxydes gazeux pour lesquels toutes les données nécessaires au calcul de $\Delta_r G^\circ$ (S_{298} , $\Delta_r H_{298}$, $C_p(T)$) ne sont pas connues. Ces oxydes n'existent d'ailleurs pas dans les tables de Pankratz [97].

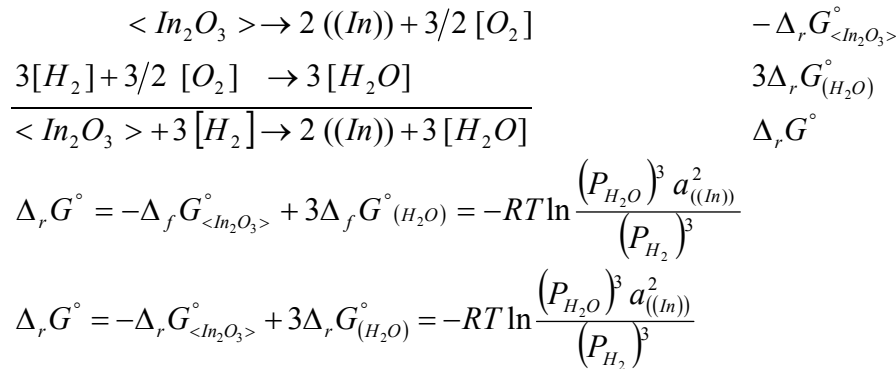
Néanmoins, Chatterji et Vest [99] ont déterminé qu'à l'équilibre, la pression partielle d' $[\text{In}_2\text{O}]$ au-dessus d' $(\text{In}+\text{In}_2\text{O}_3)$ est de 2,6 mbar et que celle de l'indium est de $1,1 \times 10^{-6}$ mbar et de l'oxygène de 4×10^{-23} mbar à 600°C.

Frasch et Thurmond [100] ont mesuré la pression partielle de $[\text{Ga}_2\text{O}]$ au-dessus de $(\text{Ga}+\text{Ga}_2\text{O}_3)$ qui vaut 0,16 mbar à 800°C et 9,7 mbar à 1000°C. La pression de vapeur saturante du gallium liquide varie de $8,8 \times 10^{-6}$ mbar à 775°C à $5,5 \times 10^{-2}$ mbar à 1125°C. La pression partielle d'oxygène au-dessus du gallium liquide saturé en oxygène est inférieure à 10^{-8} mbar. Ainsi, la tension de vapeur de $[\text{Ga}_2\text{O}]$ est la plus élevée.

La prise en compte de l'activité d'autres éléments (pression de vapeur des éléments volatils notamment de $[\text{Sb}]$, $[\text{Sb}_2]$ et $[\text{Sb}_4]$, mais aussi de l'enthalpie de formation des oxydes gazeux, et autres composés) va modifier la valeur de cette pression limite à laquelle l'oxydation a lieu. Nous verrons par la suite que toutes ces propriétés seront prises en compte dans les calculs effectués à l'aide du logiciel FactSage dont les bases de données sont exhaustives et optimisées.

IV-2-1.b Réduction de l'oxyde par l'hydrogène

Soit la réaction de réduction de l'oxyde d'indium par l'hydrogène :



$$\text{d'où } \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = a_{((\text{In}))}^{-2/3} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta_r G^\circ}{3RT} \right] \quad \text{IV-2.4}$$

Le Tableau IV-2-3 contient les valeurs des enthalpies libres des réactions de réduction des oxydes $<\text{Sb}_2\text{O}_3>$, $<\text{In}_2\text{O}_3>$ et $<\text{Ga}_2\text{O}_3>$, ainsi que les valeurs du rapport des pressions de $[\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{H}_2]$ à 873, 973 et 1273 K. Il est dans notre cas plus approprié de calculer ce rapport car on ne connaît pas la quantité exacte d'eau dans les atmosphères expérimentales.

Le calcul étant fait à l'équilibre, les valeurs calculées dans le tableau sont donc les valeurs limites. Le sens de la réaction, et donc la valeur de $\Delta_r G^\circ$, peut être modifié en faisant varier ce rapport de pression.

Par exemple à 973 K, la réduction de $\langle \text{Ga}_2\text{O}_3 \rangle$ n'est possible que si l'atmosphère d'hydrogène contient moins de 0,078% d'eau. Pour $\langle \text{In}_2\text{O}_3 \rangle$, l'atmosphère d'hydrogène doit contenir moins de 43 % d'eau, et ainsi de suite.

Si l'on se réfère à l'expérience sous atmosphère réductrice contenant [10% H_2 -90%Ar] de haute pureté (M18), les conditions sont bien satisfaites pour favoriser la réduction des oxydes (vers la droite). En effet, le mélange gazeux contenant 10^{-10} moles de $[\text{H}_2\text{O}]$, le rapport $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ vaut 10^{-5} . Ceci confirme la possibilité de réduire les oxydes de gallium et d'antimoine dans l'expérience M18.

Tableau IV-2-3. Valeurs à l'équilibre des enthalpies libres des réactions de réduction des oxydes les plus stables de chaque élément et du rapport maximum des pressions $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$.

Réaction	$\Delta_r G^\circ \text{ (kJ)}$ $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$		
	Température en K		
	873	973	1273
$\langle \text{Sb}_2\text{O}_3 \rangle + 3 [\text{H}_2] \rightarrow 2 ((\text{Sb})) + 3 [\text{H}_2\text{O}]$	-108 226	ND	ND
$\langle \text{Ga}_2\text{O}_3 \rangle + 3 [\text{H}_2] \rightarrow 2 ((\text{Ga})) + 3 [\text{H}_2\text{O}]$	202 $1,5 \times 10^{-4}$	185 $7,8 \times 10^{-4}$	136 $2,2 \times 10^{-2}$
$\langle \text{In}_2\text{O}_3 \rangle + 3 [\text{H}_2] \rightarrow 2 ((\text{In})) + 3 [\text{H}_2\text{O}]$	46 0,19	32 0,43	-11 2,24

IV-2-1.c Solubilité de l'oxygène dans un métal liquide

La présence d'oxygène dans l'atmosphère a une autre conséquence capitale qui est sa dissolution dans la phase liquide du métal. Lorsque l'oxygène se dissout dans un métal liquide M , il se dissocie en atomes d'oxygène O ou en ions O^{2-} , donnant l'équilibre suivant :



Pour les solutions infiniment diluées, la loi de Henry ($\gamma=\text{constante}$) s'applique bien au problème de solubilité d'une espèce gazeuse dans un liquide. Pour un gaz diatomique ($[\text{H}_2]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{N}_2]$), la loi de Sieverts donne directement la solubilité d'un gaz A à l'équilibre :

$$a_A = \sqrt{P_A} = \gamma_A \cdot X_A \quad \text{IV-2.6}$$

Avec a l'activité et γ le coefficient d'activité. Pour l'oxygène, à l'équilibre on peut écrire :

$$X_{\text{O}} = \sqrt{P_{\text{O}_2}} / \gamma_{\text{O}} \quad \text{IV-2.7}$$

La solubilité est généralement faible car sa limite est fixée par la formation de l'oxyde métallique dont l'enthalpie libre de formation est la plus négative. Par exemple, les mesures de solubilité de l'oxygène dans le gallium sont rendues difficiles par la rapide saturation du liquide en oxygène à cause de la formation de $\langle \text{Ga}_2\text{O}_3 \rangle$ (17×10^{-4} at.% O à 1073 K [101]).

Une synthèse bibliographique des données de solubilité de l'oxygène dans les liquides purs Ga, In et Sb mais aussi des solutions ternaires Ga-Sb-O et In-Sb-O a été réalisée pour certaines gammes de température. La plupart des mesures d'activité ou de solubilité de

l'oxygène ont été effectuées à l'aide de piles électrochimiques en mesurant la force électromotrice à l'équilibre (méthode de titrage coulométrique) ou par technique isopiétique [101-107]. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau IV-2-4. L'état de référence de l'oxygène dissout dans la réaction IV-2.5 pour les données du tableau est la solution infiniment diluée.

De plus, Otsuka et Kozuka [105] ont mesuré la variation du coefficient d'activité $\ln \gamma_O^\circ$ de l'oxygène dans l'alliage $\text{In}_x\text{Sb}_{1-x}$ à 1073 K en fonction de x_{In} qui varie de 0 à 1. Wypartowicz et Fitzner [107] ont également mesuré la variation de $\ln \gamma_O^\circ$ pour la solution Ga-O entre 1123 et 1223 K. Dans le cas des systèmes ternaires (comme In-Sb-O), les auteurs ont comparé leurs mesures à un modèle thermodynamique qui prédit la variation de γ_O° en fonction de la composition des éléments de l'alliage et de la température. Les différents modèles utilisés sont souvent basés sur celui de Wagner [108] qui prédit correctement cette évolution après avoir déterminé le paramètre d'interaction au premier ordre. A l'aide de ces données, on peut calculer la fraction molaire d'oxygène dissout dans le liquide métallique.

Malheureusement, nous n'avons pas trouvé de données sur la limite de solubilité de l'oxygène dans les solutions InSb et GaSb.

Tableau IV-2-4. Données bibliographiques sur la mesure du coefficient d'activité ou de l'enthalpie libre de dissolution de l'oxygène dans le liquide métallique (pour 1 at.% de O).

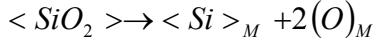
	$\frac{1}{2}[\text{O}_2] \rightarrow (\text{O})_M$		
Systèmes	Intervalle de température en K	$\Delta \bar{G}^\circ$ (J/g-atom)	Réf
In-O	[973 – 1173]	$-177640 + 13,87 T (\pm 1500)$	[103]
Sb-O	[1023 – 1183]	$-134130 + 18,19 T (\pm 550)$	[102]
Sb-O	[973 – 1123]	$-137600 + 21,8 T (\pm 1500)$	[104]
Sb-O	[995 – 1175]	$-129620 + 14,23 T (\pm 950)$	[109]
	$\ln \gamma_O^\circ$		
Ga-O	[973 – 1173]	$5,453 - 28769/T$	[106]
In-O	[973 – 1173]	$2,636 - 22777/T$	[106]
Sb-O	[973 – 1173]	$2,622 - 16550/T$	[106]
InSb-O	[973 – 1173]	$4,448 - 22645/T$	[106]
GaSb-O	[973 – 1173]	$13,929 - 37635/T$	[106]
Ga-O	[1048 – 1398]	$\Delta \bar{G}_{298}^\circ$ (J/g-atom)= $-220413 + 27,32 T (\pm 850)$	[101]
		$\log(\text{at.\% O}) = -7380/T + 4,264$	

IV-2-2. Etude des interactions interfaciales métal-SiO₂

L'étude des interactions interfaciales métal-SiO₂ paraît capitale dans l'interprétation des résultats expérimentaux des présents travaux. Il faudrait expliquer la différence d'adhésion du GaSb liquide par rapport à l'InSb liquide lors de la solidification, mais aussi après élaboration pour retirer la charge du creuset en silice.

La méthode de calcul d'Eustathopoulos et Drevet [90] est appliquée ici aux systèmes étudiés : InSb/SiO₂ et GaSb/SiO₂.

Soit la réaction de dissolution de la silice :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit :

$$K_D(T) = a_{Si} \cdot a_O^2 = \exp\left(\frac{\Delta_r G^0_{<SiO_2>}}{RT}\right) \quad \text{IV-2.8}$$

Si les quantités d'oxygène et de silicium dissoutes dans le bain fondu sont inférieures à environ 0,1%, on peut utiliser la loi de Henry pour calculer les fractions molaires X_{Si} et X_O , soit :

$$a_{Si} = \gamma_{Si}^\infty X_{Si} \quad \text{IV-2.9}$$

$$a_O = \gamma_O^\infty X_O \quad \text{IV-2.10}$$

On peut écrire l'expression d'une seconde constante de réaction :

$$K'_D(T) = X_{Si} \cdot X_O^2 = K_D(T) (\gamma_{Si}^\infty)^{-1} \cdot (\gamma_O^\infty)^{-2} \quad \text{IV-2.11}$$

Si l'on suppose que la phase vapeur n'influence pas les réactions à l'interface solide/liquide, et que la cinétique de dissolution des éléments Si et O à l'interface est plus rapide que leur diffusion dans le solide SiO₂, on peut écrire :

$$2X_{Si} = 1X_O$$

On en déduit la fraction molaire d'oxygène dans le liquide métallique M :

$$X_O = 2^{1/3} (K'_D(T))^{1/3}$$

Les coefficients d'activité peuvent être reliés aux enthalpies et entropies partielles d'excès du silicium et de l'oxygène à dilution infinie dans le métal M :

$$\gamma_{Si}^\infty = \exp\left[\frac{\Delta \bar{G}_{Si(M)}^{xs,\infty}}{RT}\right] = \exp\left[\frac{\Delta \bar{H}_{Si(M)}^{xs,\infty} - T \Delta \bar{S}_{Si(M)}^{xs,\infty}}{RT}\right] \quad \text{IV-2.12}$$

$$\gamma_O^\infty = \exp\left[\frac{\Delta \bar{G}_{O(M)}^{xs,\infty}}{RT}\right] = \exp\left[\frac{\Delta \bar{H}_{O(M)}^{xs,\infty} - T \Delta \bar{S}_{O(M)}^{xs,\infty}}{RT}\right] \quad \text{IV-2.13}$$

A l'aide des relations données précédemment, l'expression généralisée de la fraction molaire d'oxygène dissout est :

$$X_O = (2)^{1/3} \exp\left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Delta_r G^0_{<SiO_2>} - \Delta \bar{G}_{Si(M)}^{xs,\infty} - 2 \Delta \bar{G}_{O(M)}^{xs,\infty}}{RT} \right)\right] \quad \text{IV-2.14}$$

$$\text{avec } \Delta G_R^* = \Delta_r G^0_{<SiO_2>} - \Delta \bar{G}_{Si(M)}^{xs,\infty} - 2 \Delta \bar{G}_{O(M)}^{xs,\infty}$$

Le calcul de ΔG_R^* a été réalisé grâce aux données suivantes.

- Les valeurs de $\Delta_r G^0_{<SiO_2>}$ ont déjà été calculées précédemment à partir des tabulations de Kubaschewski pour tracer le diagramme d'Ellingham.

▪ Pour $\Delta \overline{G}_{Si(M)}^{xs,\infty}$, le modèle semi-empirique de Miedema [110] permet de calculer les valeurs d'enthalpie partielles d'excès à dilution infinie pour les systèmes métalliques binaires en tenant compte de l'électronégativité des éléments, du nombre d'électrons et de leur volume.

A l'aide de ce modèle, Sangiorgi *et al.* [92] ont calculé les valeurs de $\Delta \overline{H}_{Si(M)}^{xs,\infty}$ pour certains métaux liquides purs M (solvants) dans le cadre de l'étude de leurs propriétés de mouillabilité sur la silice dont celle de l'antimoine. Ils obtiennent : $\Delta \overline{H}_{Si(Sb)}^{xs,\infty} = 28 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Eustathopoulos *et al.* [25] ont également calculé ces valeurs pour différents couples métalliques soluté/solvant dont Si/In et Si/Ga. Ils obtiennent : $\Delta \overline{H}_{Si(Ga)}^{xs,\infty} = -1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta \overline{H}_{Si(In)}^{xs,\infty} = 23 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Une recherche bibliographique a été également effectuée pour collecter les valeurs expérimentales des grandeurs thermodynamiques partielles de dissolution du Si à dilution infinie pour les métaux liquides In, Ga et Sb ou les alliages InSb et GaSb.

Ainsi, Tmar *et al.* [111] ont déterminé les enthalpies molaires partielles à dilution infinie du Si dans le Ga et l'In par dissolution calorimétrique. Ils mesurent : $\Delta \overline{H}_{Si(Ga)}^{xs,\infty} = 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta \overline{H}_{Si(In)}^{xs,\infty} = 42 \text{ kJ.mol}^{-1}$. D'après les auteurs, les solutions $\{x\text{Si} + (1-x)\text{In}\}$ et $\{x\text{Si} + (1-x)\text{Ga}\}$ peuvent être considérés comme sous-régulières en accord avec le diagramme de phase pour x très faible.

Keck et Broder [112] ont également mesuré la solubilité du silicium dans le gallium et l'indium. Cependant, ils ne déterminent que la chaleur totale de mélange de la solution à la saturation et non la chaleur partielle de mélange du soluté dans le solvant. Ils obtiennent : $\Delta H_{Si(Ga)}^{m,\infty} = 68 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta H_{Si(In)}^{m,\infty} = 108 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Notons qu'il n'a pas été trouvé dans la littérature de données de mesure de la solubilité du silicium à dilution infinie dans les alliages liquides InSb et GaSb à la composition stœchiométrique.

Enfin, le calcul de l'entropie partielle molaire d'excès du silicium à dilution infinie dans un métal M , $\Delta \overline{S}_{Si(M)}^{xs,\infty}$, est déterminée à l'aide de la relation de Tanaka *et al.* [113] qui donne l'influence de la température sur la relation enthalpie-entropie partielles de mélange, soit :

$$\Delta \overline{S}_{Si(M)}^{xs,\infty} = \Delta \overline{H}_{Si(M)}^{xs,\infty} \left[\left(\frac{1}{T_{m,Si}} + \frac{1}{T_{m,M}} \right) / 14 \right] \quad \text{IV-2.15}$$

Avec $T_{m,Si}$ et $T_{m,M}$, les températures de fusion du silicium et du métal M (In, Ga ou Sb).

▪ Les valeurs de $\Delta \overline{G}_{O(M)}^{xs,\infty}$ sont déterminées à partir de la relation :

$$\Delta \overline{G}_{O(M)}^{xs,\infty} = RT \ln \gamma_O^\infty \quad \text{IV-2.16}$$

Or, les valeurs du terme $\ln \gamma_O^\infty$ sont données dans le Tableau IV-2-4 (données de Ngai et Schmid-Fetzer [106]).

On obtient ainsi les expressions des enthalpies libres partielles de solubilité de l'oxygène et du silicium dans les métaux donnés dans le Tableau IV-2-5.

Pour calculer la fraction molaire de silicium dissout dans les solutions binaires InSb et GaSb, une approximation reposant sur la relation de Gibbs-Duhem a été utilisée, soit :

$$\Delta \overline{G}_{Si(InSb)}^{xs,\infty} = 0,5 \Delta \overline{G}_{Si(In)}^{xs,\infty} + 0,5 \Delta \overline{G}_{Si(Sb)}^{xs,\infty} \text{ et } \Delta \overline{G}_{Si(GaSb)}^{xs,\infty} = 0,5 \Delta \overline{G}_{Si(Ga)}^{xs,\infty} + 0,5 \Delta \overline{G}_{Si(Sb)}^{xs,\infty}$$

Tableau IV-2-5. Enthalpies libres partielles à dilution infinie calculées pour déterminer X_O .

	(kJ/mol)	Calculées à partir des références
$\Delta \bar{G}_{Si(Ga)}^{xs,\infty}$	$12 \times 10^3 + 3,3 \text{ T}$	[111]
	$-10 \times 10^3 - 0,12 \text{ T}$	[110]
$\Delta \bar{G}_{Si(In)}^{xs,\infty}$	$42 \times 10^3 + 8,8 \text{ T}$	[111]
	$23 \times 10^3 + 4,8 \text{ T}$	[110]
$\Delta \bar{G}_{Si(Sb)}^{xs,\infty}$	$28 \times 10^3 + 3,4 \text{ T}$	[110]
$\Delta \bar{G}_{O(Ga)}^{xs,\infty}$	$-2,4 \times 10^5 + 45,4 \text{ T}$	[106]
$\Delta \bar{G}_{O(In)}^{xs,\infty}$	$-1,9 \times 10^5 + 21,9 \text{ T}$	[106]
$\Delta \bar{G}_{O(Sb)}^{xs,\infty}$	$1,4 \times 10^5 + 21,8 \text{ T}$	[106]
$\Delta \bar{G}_{O(InSb)}^{xs,\infty}$	$-1,9 \times 10^5 + 37,0 \text{ T}$	[106]
$\Delta \bar{G}_{O(GaSb)}^{xs,\infty}$	$-3,1 \times 10^5 + 115,8 \text{ T}$	[106]

La fraction molaire d'oxygène dissout X_O a été calculée dans le cas des métaux liquide purs In, Ga et Sb, ainsi que dans celui des solutions liquides InSb et GaSb à composition équiatomique. Les résultats sont représentés dans la Figure IV-2-3 qui donne une échelle de la réactivité des couples métal/SiO₂. Les valeurs de $\Delta H_{Si(M)}^{xs,\infty}$ sont celles calculées à partir du modèle de Miedema [110] et des mesures expérimentales de Tmar *et al.* [111]. La valeur de X_O diffère peu selon que l'on prenne en compte les valeurs de $\Delta H_{Si(M)}^{xs,\infty}$ de [110] ou [111] pour les alliages InSb et GaSb.

La réactivité d'un couple métal/oxyde augmente avec X_O . Ainsi, le couple GaSb/SiO₂ est légèrement plus réactif que le couple InSb/SiO₂. Selon Eustathopoulos *et al.* [93], l'intervalle des valeurs de fraction molaire X_O définissant la transition réactif/non-réactif est compris entre 3×10^{-6} et 3×10^{-4} . La valeur $X'_O = 3 \times 10^{-5}$ est considérée comme la valeur de transition non-réactif/réactif. Lorsque X_O est inférieure à 3×10^{-6} , le métal est considéré non-réactif sur son substrat, alors que lorsque $X_O > 3 \times 10^{-4}$, le métal est considéré réactif. D'après les calculs effectués, X_O varie de $8,4 \times 10^{-7}$ à $6,2 \times 10^{-6}$ entre 973 et 1173 K pour le couple GaSb/SiO₂, et de $7,4 \times 10^{-9}$ à $3,6 \times 10^{-7}$ pour le couple InSb/SiO₂. Ainsi, le couple GaSb/SiO₂ est proche du seuil de transition compte tenu des incertitudes des calculs. Par contre, le couple InSb/SiO₂ n'est pas réactif à sa température de fusion (à 800 K, $X_O \approx 5 \times 10^{-11}$).

Par ailleurs, la pression d'oxygène en équilibre avec la quantité d'oxygène dissout dans le liquide a été comparée à celle nécessaire à la formation d'un oxyde métallique (<In₂O₃> ou <Ga₂O₃> étant les plus stables). Connaissant γ_O^∞ et X_O étant calculée, la pression d'oxygène ambiante à l'équilibre $P_{O_2}^{amb}$ est connue (Eq IV-2.7). La valeur $P_{O_2}^{amb}$ est comparée à la pression calculée pour la formation de l'oxyde correspondant P_{O_2} (Tableau IV-2-1). Dans la gamme de température d'intérêt (973 à 1173 K), la fraction molaire d'oxygène dissout reste inférieure à la limite de solubilité de l'oxygène dans le métal ($P_{O_2}^{amb} < P_{O_2}$) et l'oxyde ne peut pas se former par dissolution de SiO₂.

Il n'existe pas de composés In-Si, Ga-Si, Sb-Si qui seraient formés après la dissolution du silicium dans le liquide.

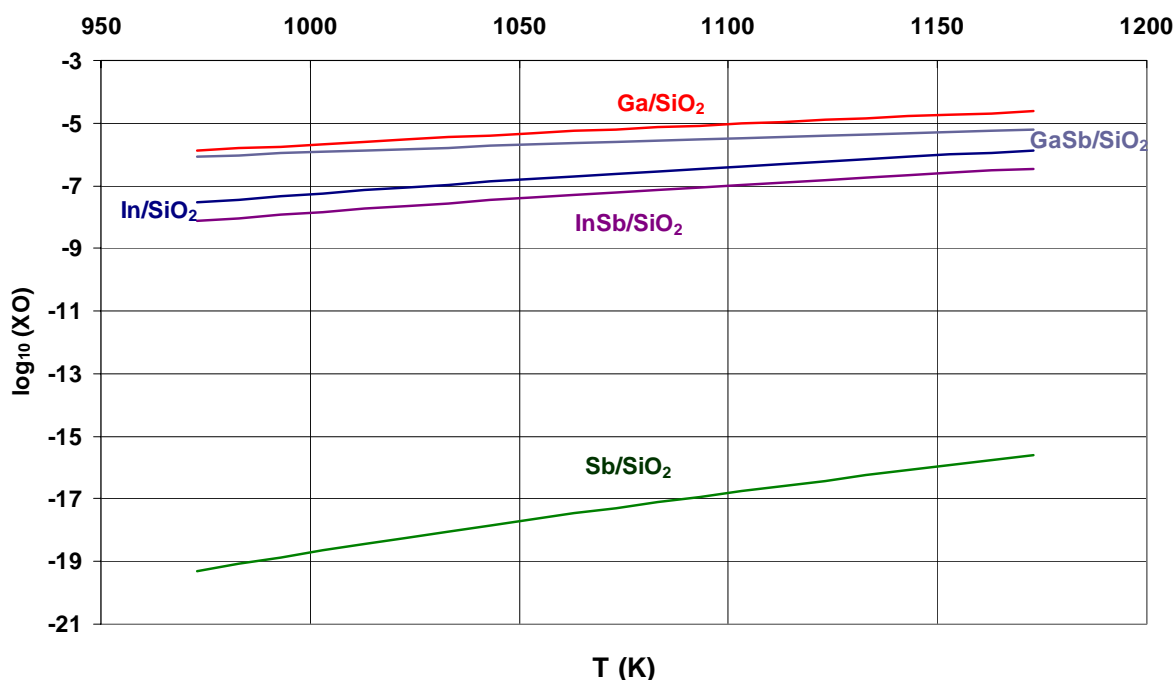


Figure IV-2-3. Représentation de la réactivité des systèmes métal/SiO₂ de 973 à 1173 K : évolution de la fraction molaire d'oxygène dissout de la silice dans le métal avec la température.

Finalement, il apparaît d'après la courbe de réactivité que GaSb est plus réactif que l'InSb au voisinage de leur température de fusion respective. Mais cette étude ne nous permet toujours pas de distinguer significativement les propriétés d'adhésion de GaSb et de l'InSb sur la silice à hautes températures ($T > 973\text{K}$). Les conclusions des calculs s'opposent à celles des résultats expérimentaux où le démouillage a été obtenu pour le GaSb, a fortiori le moins réactif.

IV-2-3. Conclusion

Les calculs analytiques ont été réalisés dans l'optique d'étudier deux aspects physico-chimiques de l'effet de l'oxygène dans le procédé de démouillage : 1) l'équilibre thermodynamique des phases condensées et gazeuses formées à une certaine température et plus précisément la formation des oxydes les plus stables en fonction de la pression partielle d'oxygène et leur réduction par l'hydrogène, 2) la réactivité des métaux liquides InSb et GaSb sur la silice estimée en fonction de la fraction molaire d'oxygène de la silice dissout dans le métal.

Le composé $\langle \text{Ga}_2\text{O}_3 \rangle$ est apparemment l'oxyde le plus stable pour GaSb et $\langle \text{In}_2\text{O}_3 \rangle$ est le plus stable pour l'InSb. Mais l'activité des oxydes gazeux $[\text{Ga}_2\text{O}]$ et $[\text{In}_2\text{O}]$, mesurée expérimentalement dans la littérature, n'a pu être calculée faute de données sur ces composés.

La difficulté des calculs analytiques est la nécessité de connaître un grand nombre de données thermodynamiques pour pouvoir déterminer les paramètres clés tels que l'enthalpie libre de formation des oxydes gazeux (non prise en compte dans le diagramme d'Ellingham).

La nécessité de simuler au mieux les conditions expérimentales impose d'effectuer des calculs représentatifs d'équilibres plus complexes, c'est-à-dire multiphasiques et multiconstituants pour des solutions non idéales. En effet, l'analyse des expériences sous atmosphère oxydante requiert l'intégration de l'oxygène provenant de l'atmosphère et de la

dissolution de la silice. La compétition entre les différents oxydes de gallium, d'indium, d'antimoine formés et la silice doit être prise en compte dans les calculs. De plus, les expériences se font à volume fixe car l'ampoule est scellée avec une pression de 200 mbar à la température ambiante. Cette valeur évolue lors du procédé avec l'augmentation de température.

Cependant, ces calculs ont permis d'identifier certaines réactions chimiques et différents modèles de solutions en thermodynamique chimique au travers de la collecte des données. Cette première étape est approfondie dans le paragraphe suivant où les calculs sont effectués à l'aide d'un logiciel d'analyse thermochimique FactSage.

IV-3. Calculs d'équilibre thermodynamique dans des systèmes polyphasés et multi constituants à l'aide du logiciel d'analyse thermochimique FACTSAGE 5.3™

IV-3-1. Présentation du logiciel

FactSage™ [114] est le produit de la fusion de deux anciens logiciels de calcul thermodynamique FACT-Win et Chemsage. La version utilisée pour nos calculs est la 5.3. Ce logiciel est un outil performant pour le calcul d'équilibres complexes grâce aux bases de données existantes (SGTE2004 et SGPS) et aux algorithmes intégrant les modèles de calcul de minimisation de l'énergie de Gibbs de systèmes non idéaux.

Il existe deux types de bases de données :

- 1) pour les substances pures et les composés :
 - a. SGPS et SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). Ce groupe rassemble plusieurs laboratoires européens qui développent des bases de données principalement pour les systèmes métallurgiques et inorganiques.
 - b. FACT pour de nombreux composés mais surtout les systèmes oxydes et céramiques.
- 2) pour les solutions :
 - a. SGSL et SGTE pour les systèmes métallurgiques (alliage à base de fer notamment avec la formation de composés intermétalliques) et certains semiconducteurs.
 - b. FACT (les bases FACT et SGTE sont complémentaires pour les solutions).

Pour chaque substance ou composé et selon leur état, les propriétés thermodynamiques ($S_{298}^0(T)$, $\Delta H_{298}^0(T)$, $C_p(T)$, le volume molaire, ...) sont fichées pour déterminer l'expression de l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs).

Dans le cadre du démouillage, il a été nécessaire de créer notre propre base de données pour les solutions In-Sb-Si-O et Ga-Sb-Si-O afin de prendre en compte rigoureusement les interactions solvants-solutés, et donc calculer des valeurs réalistes d'activité des éléments et des composés. La création de notre propre base de données s'est faite à partir des données de la littérature utilisées au § IV-2 et des données disponibles dans SGTE2004 et SGPS.

Ce logiciel offre à travers ses différents modules la possibilité de calculer l'équilibre d'une réaction entre plusieurs éléments et/ou composés. L'utilisateur entre les quantités des réactifs (quantité de mole, activité, fraction molaire), ainsi que les conditions initiales et finales (pression, température et volumes notamment).

Il est également possible de calculer des diagrammes de phases (binaires et ternaires) à partir des bases de données disponibles et des bases établies par l'utilisateur. Enfin, l'utilisateur peut optimiser un diagramme de phase ou déterminer l'énergie de Gibbs d'une substance ou d'une solution sur la base d'un modèle analytique à partir de données expérimentales ou de la littérature.

IV-3-2. Simulation du procédé de démouillage

IV-3-2.a Définition des réactifs et des conditions initiales

L'intérêt des calculs avec FactSage réside également dans la possibilité de simuler la thermochimie de l'ampoule et de son contenu (support en silice et charges de GaSb ou InSb) en introduisant les quantités de moles précises des réactifs.

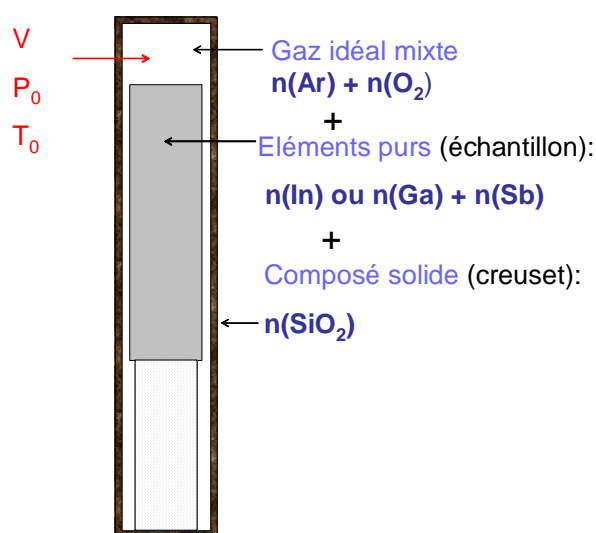


Figure IV-3-1. Modèle du système thermodynamique défini pour les calculs FactSage (définition des réactifs et des conditions initiales).

Les paramètres expérimentaux permettant de définir les quantités de moles du système thermodynamique (n_{gaz} , n_{In} , n_{Ga} , n_{Sb} , n_{SiO_2}) ainsi que les conditions initiales (P_0 , T_0 , V_0) sont données dans le Tableau IV-3-1.

La quantité de mole totale de gaz est $n_{(\text{gaz})}$ et correspond à la somme de celles de l'oxygène et de l'argon. La quantité de moles d'oxygène est fixée en fonction de l'atmosphère étudiée.

Les hypothèses du modèle nécessaires à la simplification du problème sont les suivantes :

- La présence d'azote dans l'atmosphère de remplissage est négligée.
- Le système thermodynamique est fermé. La quantité de moles de chaque élément est fixée et constante pour chaque calcul.
- Les calculs sont effectués à diverses températures en considérant le système isotherme afin de calculer l'équilibre. La présence du germe ne peut donc pas être simulée. On suppose implicitement que l'équilibre thermodynamique est obtenu plus rapidement par rapport aux éventuels transferts entre zones chaudes et froides dans le dispositif expérimental.

Tableau IV-3-1. Définition des réactifs et des conditions initiales du système.

	Paramètres expérimentaux	Paramètres du système simulé
Echantillon InSb	L=75 mm, $\varnothing = 11$ mm m=41,054 g	$n_{\text{(In)}} = 1,7353 \times 10^{-1}$ moles $n_{\text{(Sb)}} = 1,7354 \times 10^{-1}$ moles
Echantillon GaSb	L=75 mm, $\varnothing = 11$ mm m=39,914 g	$n_{\text{(Ga)}} = 2,0854 \times 10^{-1}$ moles $n_{\text{(Sb)}} = 2,0841 \times 10^{-1}$ moles
Ampoule en silice	$V_{\text{(tot)}} = 19,01 \text{ cm}^3$ $V_{\text{(échantillon)}} = 7,13 \text{ cm}^3$	$V_{\text{gaz}} = 11,88 \text{ cm}^3$ $n(\text{SiO}_2) = 1 \text{ mole}$
Pression initiale de gaz	$P_0 = 200 \text{ mbar}$	$n_{\text{(gaz)}} = 9,526 \times 10^{-5}$ moles dont $n_{\text{(O}_2)} \cong 2 \times 10^{-5}$ moles (pour l'air) $n_{\text{(O}_2)} \cong 10^{-10}$ moles (neutre haute pureté)
Température initiale	$T_0 = 300 \text{ K}$	$T_0 = 300 \text{ K}$

IV-3-2.b Choix des produits de réaction et des bases de données

Cette étape dans le calcul est primordiale car elle conditionne les résultats. Il s'agit de déterminer tous les produits possibles à partir des réactifs. Les produits sont des gaz, des liquides purs, des solides purs et des solutions. Ils sont à sélectionner dans les bases de données du logiciel optimisées (ou non) ou des bases personnelles. De nombreuses formes allotropiques existent dans les bases.

(i) Composés purs pour In-Sb-O-Si

- **Gaz** de la base SGPS (23 espèces) : O, O₂, O₃, Ar, In, In₂, InO, In₂O, Sb, Sb₂, Sb₃, Sb₄, SbO, SbO₂, Sb₄O₆, InSb, InSb₂, Si, Si₂, Si₃, SiO, SiO₂, Si₂O₂.
- **Liquides purs** de la base SGPS (2 espèces) : In₂O₃, Sb₂O₃.
- **Solides purs** de la base SGPS (5 espèces) : In₂O₃, SbO₂, Sb₂O₃(s₁), Sb₂O₃(s₂), Sb₂O₅; de la base SGTE2004 (14 espèces) : In(s₁) tétragonal_a6, In(s₂) tétragonal_alpha1, Sb(s) rhomboédrique, InSb (s), SiO₂ (8 formes allotropiques : β -quartz, cristobalite, tridymite,...), Si (diamant_a4).

(ii) Composés purs pour Ga-Sb-O-Si

- **Gaz** de la base SGPS (23 espèces) : O, O₂, O₃, Ar, Ga, Ga₂, GaO, Ga₂O, Sb, Sb₂, Sb₃, Sb₄, SbO, SbO₂, Sb₄O₆, GaSb, GaSb₂, Si, Si₂, Si₃, SiO, SiO₂, Si₂O₂.
- **Liquides purs** de la base SGPS (2 espèces) : Ga₂O₃, Sb₂O₃.
- **Solides purs** de la base SGPS (5 espèces) : Ga₂O₃, SbO₂, Sb₂O₃(s₁), Sb₂O₃(s₂), Sb₂O₅; de la base SGTE2004 (14 espèces) : Ga(s₁) orthorhombique, Ga(s₂) gamma, Sb(s) rhomboédrique, GaSb (zincblende), SiO₂ (8 formes), Si (diamant_a4).

(iii) Solutions

- **Base de données personnelle** : Ga-O, In-O, Sb-O, Si-O.
- **SGTE2004** : Si-In, Si-Ga, Si-Sb, In-Sb, Ga-Sb.

Le support énergétique pour la description des solutions dans les modèles est la paire de premiers voisins. Les solutions d'oxygène à dilution infinie sont modélisées à l'aide de la loi de Henry. Les valeurs d'énergie de Gibbs partielles entrées dans la base personnelle sont celles de la littérature [106]. Les solutions contenant du silicium sont modélisées à l'aide du

modèle de Bragg-Williams (solution régulière). Les données sont fournies par la base SGTE2004. Notons que le modèle de Bragg-Williams est moins précis pour modéliser les solutions In-Sb et Ga-Sb que les modèles de la solution associée quasi-idéale utilisés par V.I. Kashin *et al.* [115] ou de la solution sous-sous régulière utilisée par R.C. Sharma *et al.* [116]. Ces modèles ne sont malheureusement pas disponibles dans cette version de FactSage.

IV-3-3. Résultats pour les systèmes ternaires semiconducteur-oxygène

IV-3-3.a Système ternaire In-Sb-O

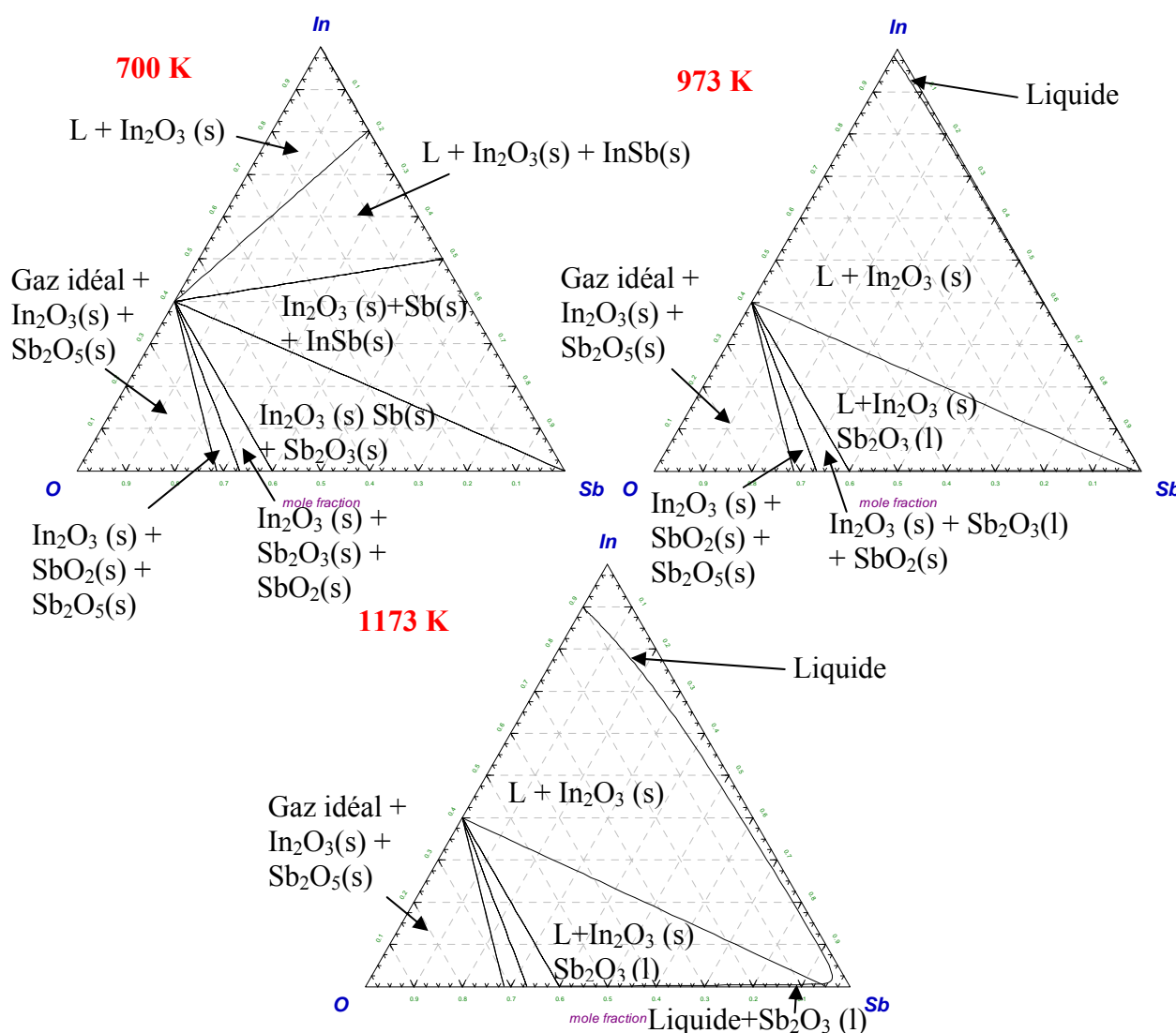


Figure IV-3-2. Diagrammes de phases ternaires In-Sb-O calculés à 700, 973 et 1173 K à l'aide de la base de données personnelle.

Des calculs ont d'abord été effectués pour les systèmes ternaires et ont permis de vérifier la conformité des grandeurs thermodynamiques partielles calculées par le logiciel avec celles

de la littérature. Ces diagrammes permettent aussi d'identifier les différents domaines de stabilité des oxydes en fonction de la concentration des 3 éléments.

La Figure IV-3-2 montre le caractère endothermique de la réaction de solubilité de l'oxygène O_2 dans la solution liquide (Eq. IV-2.5). En effet, le domaine de la phase 'Liquide' s'étend avec la température. Nous remarquons que la limite de solubilité est supérieure du côté de l'indium car $\overline{\Delta G}_{O(In)}^{XS,\infty} < \overline{\Delta G}_{O(Sb)}^{XS,\infty}$ à 973 et 1173 K (cf. Tableau IV-2-5). Lorsque la quantité de $[O_2]$ vaut 10^{-10} moles, on se situe dans la phase liquide à la stoechiométrie pour $T > T_{\text{fusion}}$. Pour une quantité de $[O_2]$ égale à 2×10^{-5} moles et à $T = 973$ K, on se situe dans le domaine biphasé 'L+In₂O₃ (s)', car la solution est saturée en oxygène.

IV-3-3.b Système ternaire Ga-Sb-O

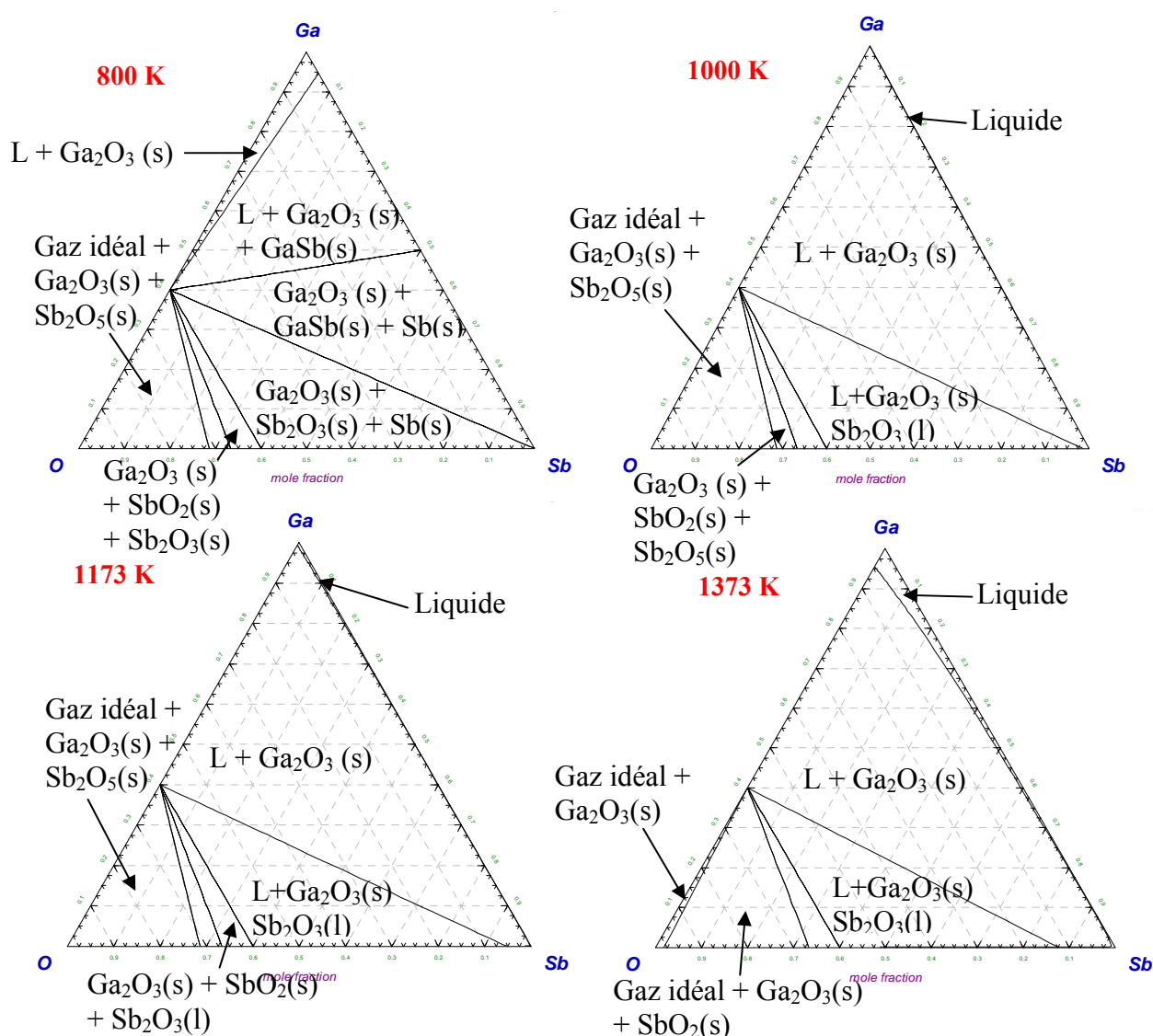


Figure IV-3-3. Diagrammes de phases ternaires Ga-Sb-O calculés à 800, 1000, 1173 et 1373 K à l'aide de la base de données personnelle.

La Figure IV-3-3 montre à nouveau le caractère endothermique de la réaction de solubilité de l'oxygène [O₂] dans la solution liquide (Eq. IV-2.5). Nous remarquons que la limite de solubilité est supérieure du côté du gallium car $\overline{\Delta G}_{O(Ga)}^{xs,\infty} < \overline{\Delta G}_{O(Sb)}^{xs,\infty}$ à 1173 K et 1373 K (cf. Tableau IV-2-5). Lorsque la quantité de [O₂] vaut 10⁻¹⁰ moles, on se situe dans la phase liquide à la stoechiométrie pour T > T_{fusion}. Pour une quantité de [O₂] égale à 2x10⁻⁵ moles et à T=1000 K, on se situe dans le domaine biphasé 'L+Ga₂O₃ (s)', car la solution est saturée en oxygène.

IV-3-4. Système quaternaire In-Sb-Si-O

Le calcul à l'équilibre pour les systèmes quaternaires prend en compte en sus les interactions du Si avec les autres éléments et l'énergie de Gibbs du Si et de ses composés. Ce système permet d'étudier la réactivité de la solution liquide d'InSb vis-à-vis de la silice grâce au calcul de la fraction molaire d'oxygène et du silicium dissous dans le liquide.

Ce calcul à l'équilibre est plus représentatif du procédé à la fusion car plusieurs paramètres expérimentaux sont pris en compte : géométrie (volume), quantité de matière, température et propriétés thermodynamiques de mélange du solvant, de l'oxygène et du silicium lorsqu'ils sont dissous.

Les données définissant les coefficients de Henry γ_o^∞ (pour In-O, Sb-O, Si-O, Ga-O) sont homogènes dans le sens où elles proviennent des mêmes auteurs et sont mesurées avec la même méthode (Ngai et Schmid-Fetzer [106]). L'état standard de l'oxygène est la solution infiniment diluée. Comme cela a été mentionné, les interactions avec le Si sont modélisées à partir de la base SGTE2004.

L'intérêt de ces calculs est d'étudier d'abord l'influence de la teneur en oxygène et celle de la silice du creuset sur les propriétés interfaciales des semiconducteurs InSb et GaSb. Les deux paramètres variables sont ici : 1) la teneur en oxygène n_{O_2} dans le gaz, 2) la température, qui varie en pratique le long des parois de l'ampoule de la température de fusion du semiconducteur à la température maximale du liquide, estimée à 1273 K pour l'InSb et 1373 K pour le GaSb.

Pour chaque système quaternaire, les calculs sont illustrés à l'aide de courbes représentant l'évolution, en fonction de la température, du logarithme de la fraction molaire d'oxygène dissout log X(O), du silicium dissout log X(Si), des éléments purs et des composés oxydes solides et gazeux formés. Les calculs sont effectués pour une quantité d'**oxygène de 10⁻¹⁰ moles** correspondant aux atmosphères **neutres de haute pureté** et **2x10⁻⁵ moles** correspondant à l'**air**.

IV-3-4.a 10⁻¹⁰ moles de [O₂] dans le gaz de remplissage

La Figure IV-3-4 montre la variation de X_O et X_{Si} dissous dans le liquide avec la température. Cette évolution est marquée par deux zones principales. Les logarithmes de X_O et X_{Si} varient initialement linéairement avec la température. Chaque changement de pente correspond à un changement d'activité du soluté qui résulte de diverses réactions chimiques en compétition dans l'élaboration de la phase gazeuse.

La première zone ① de la Figure IV-3-4 correspond à la dissolution totale de l'oxygène de l'atmosphère gazeuse. En effet, il y a 2x10⁻¹⁰ moles d'atomes d'oxygène dans le système, soit 6x10⁻¹⁰ fraction molaire, qui sont totalement dissous dans le métal liquide entre 873 et 923 K.

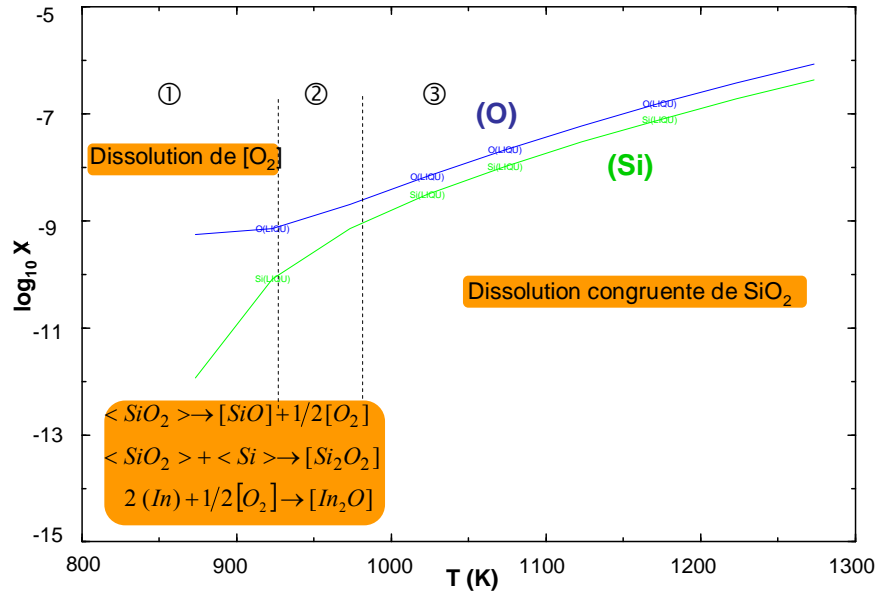


Figure IV-3-4. Evolution de la fraction molaire d'oxygène et de silicium dissous dans le liquide entre 873 à 1273 K pour 10^{-10} moles de $[O_2]$ dans l'atmosphère.

La zone ② (entre 923 et 973 K) est marquée par un changement d'activité de l'oxygène et du silicium que l'on peut attribuer aux réactions produisant les gaz $[Si_2O_2]$, $[SiO]$ et $[In_2O]$ (elles-mêmes caractérisées par un changement d'activité de ces produits, voir la Figure IV-3-6).

La zone ③ est caractérisée par un rapport constant entre X_O et X_{Si} avec $X_O = 2X_{Si}$ pour $T > 1000$ K. Ce rapport constant correspond au rapport stœchiométrique de la réaction de dissolution congruente de la silice dans le métal liquide (développée dans le paragraphe précédent) soit : $<SiO_2> \rightarrow <Si>_M + 2[O]_M$.

La fraction molaire d'oxygène dissout varie de 5×10^{-10} à 8×10^{-7} entre 873 et 1273 K et reste donc dans la gamme des systèmes non-réactifs. Il faut d'ailleurs noter qu'il y a un bon accord entre les calculs analytiques du § IV-2-2 et les calculs réalisés à l'aide du logiciel : en effet, X_O varie de $7,4 \times 10^{-9}$ à $3,6 \times 10^{-7}$ entre 973 et 1173 K pour le couple InSb/SiO₂.

La Figure IV-3-5 illustre la variation de la fraction molaire des espèces gazeuses métalliques que l'on sépare de celle des espèces gazeuses oxydes représentée à la Figure IV-3-6. Les tensions de vapeur des gaz métalliques $[Sb_4]$, $[Sb_3]$, $[Sb_2]$, $[Sb]$ et $[In]$ sont les plus élevées. Cette tendance est déjà bien connue car l'élément V des semiconducteurs III-V est volatil. Les vapeurs se condensent alors dans les zones froides. Ceci explique les divers dépôts que l'on observe sur les parois froides du creuset en silice après l'élaboration et en moindre quantité après l'expérience de démouillage.

On observe dans la Figure IV-3-6 que la fraction molaire de l'oxyde gazeux $[In_2O]$ est la plus élevée pour une très faible teneur en oxygène. Il est donc primordial de prendre en compte l'activité de ce composé dans le bilan du système. Les trois oxydes gazeux dominants dans l'atmosphère ($[In_2O]$, $[SiO]$ et $[SbO]$) résultent de la participation des trois éléments métalliques (In), $<Si>$ et $<Sb>$. Similairement aux gaz métalliques, les gaz oxydes sont supposés être à l'origine de dépôts dans les zones froides dont les couleurs varient entre le rouge, orange et jaune. Ces dépôts sont principalement observés après l'élaboration des

charges polycristallines. On peut également remarquer que la fraction molaire d'oxygène $[O_2]$ effective est très faible dans l'atmosphère ($<10^{-23}$) car il a été dissout dans le liquide.

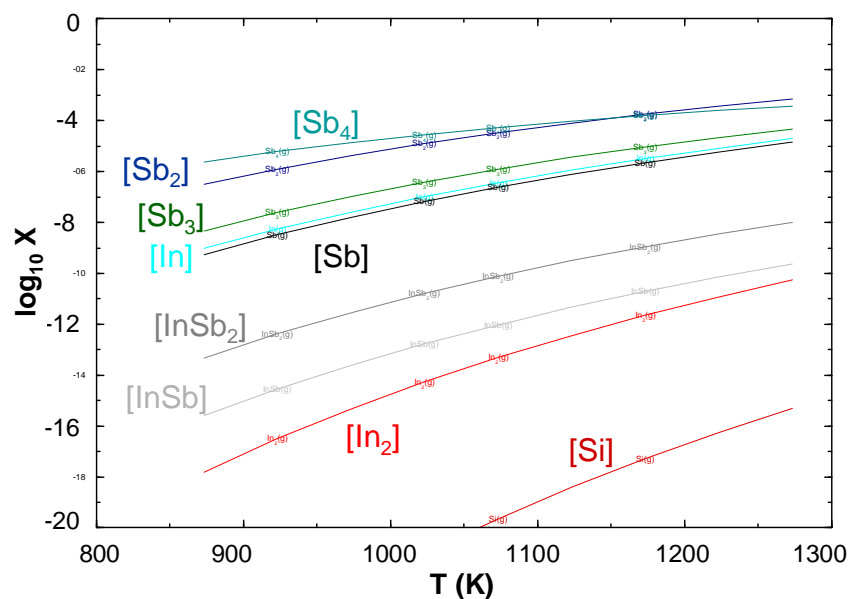


Figure IV-3-5. Evolution de la fraction molaire des gaz métalliques dans l'ensemble du système entre 873 et 1273 K pour 10^{-10} moles de $[O_2]$ dans l'atmosphère (pour In-Sb-Si-O).

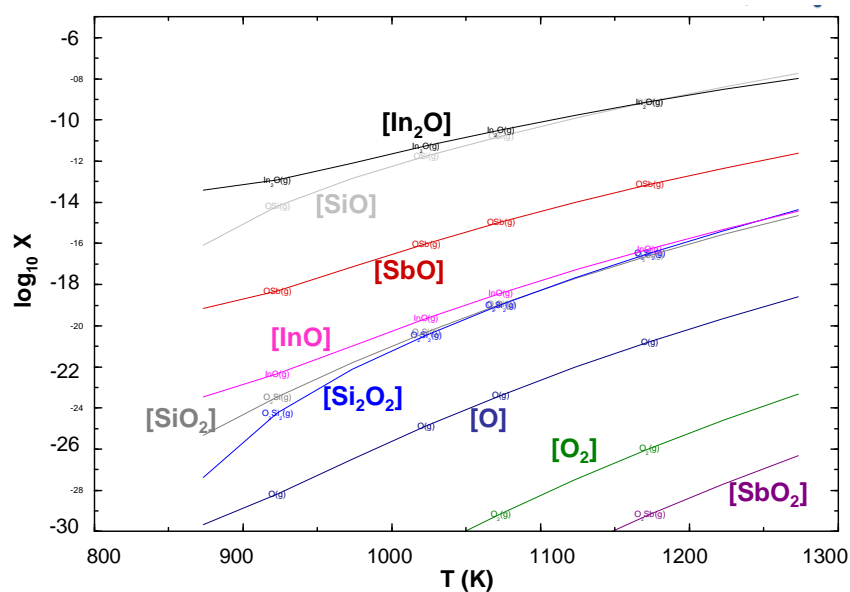


Figure IV-3-6. Evolution de la fraction molaire des gaz oxydes dans l'ensemble du système entre 873 et 1273 K pour 10^{-10} moles dans l'atmosphère (pour In-Sb-Si-O).

IV-3-4.b 2×10^{-5} moles de $[O_2]$ dans le gaz de remplissage

La Figure IV-3-7 montre l'effet de l'augmentation de la teneur en $[O_2]$ dans l'atmosphère sur le nombre et l'activité des oxydes gazeux. En comparant cette courbe à la Figure IV-3-6 (même échelle pour les ordonnées), on remarque qu'il y a un oxyde gazeux supplémentaire $[Sb_4O_6]$ et que l'activité de l'ensemble des oxydes a augmenté. $[In_2O]$ est l'oxyde dominant

dans l'atmosphère avec une fraction molaire de 10^{-6} environ. La différence majeure réside dans l'évolution de la fraction molaire des oxydes de silicium $[\text{SiO}]$, $[\text{SiO}_2]$ et $[\text{Si}_2\text{O}_2]$ qui augmente fortement par rapport aux autres oxydes. Mais la concentration de $[\text{Si}_2\text{O}_2]$ reste faible relativement aux autres composés. Cette forte variation est causée par celle du silicium dissout discutée par la suite. A hautes températures ($T > 1200\text{K}$), la décomposition de la silice entraîne l'augmentation de la concentration des oxydes gazeux à base de silicium.

La nature des espèces gazeuses métalliques diffère peu de celles de la configuration à 2×10^{-5} moles de $[\text{O}_2]$ mais leur activité est plus importante. De même, l'oxygène de la phase gazeuse est quasi-totalement dissout dans le liquide.

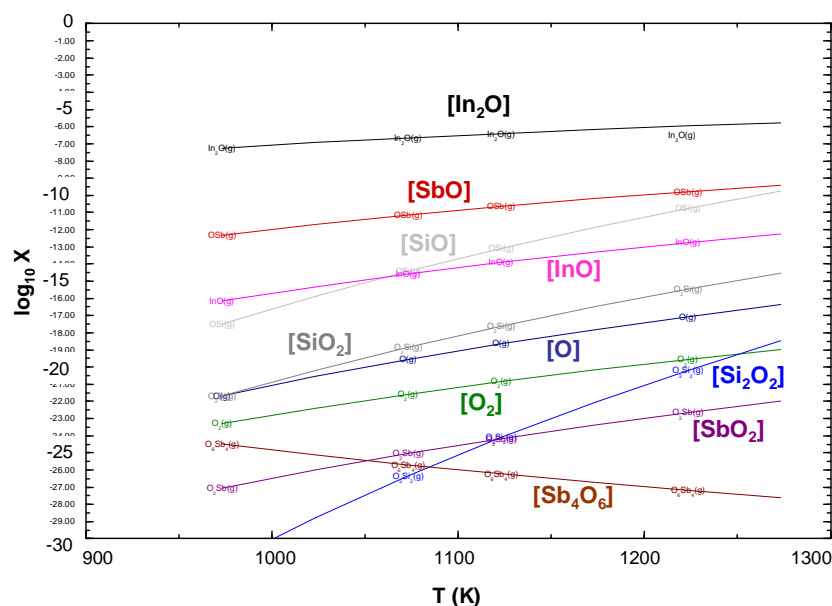


Figure IV-3-7. Evolution de la fraction molaire des gaz oxydes dans l'ensemble du système entre 973 et 1273 K pour 2×10^{-5} moles de $[\text{O}_2]$ dans l'atmosphère (pour In-Sb-Si-O).

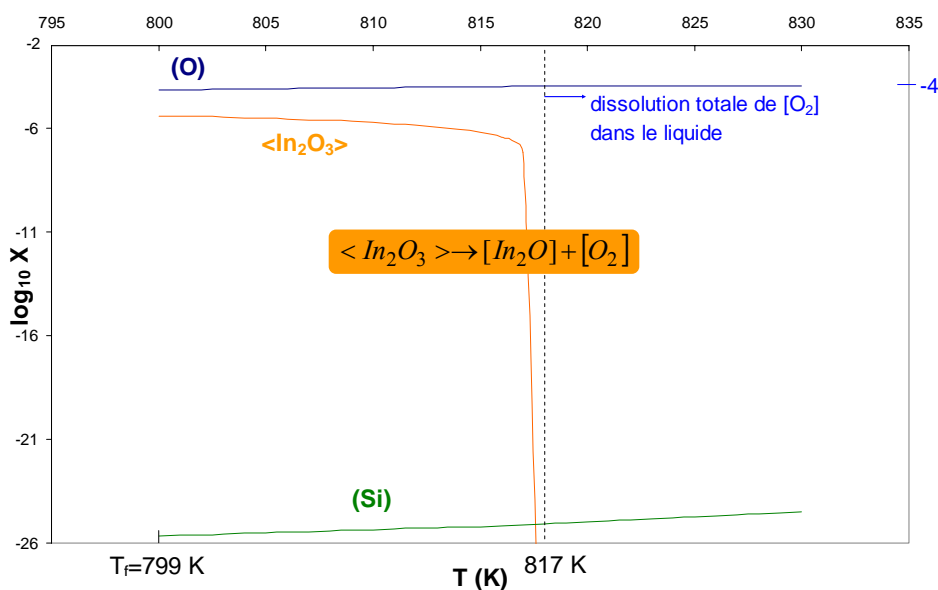
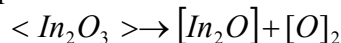


Figure IV-3-8. Evolution des fractions molaires d'oxygène et de silicium dissous dans le liquide, et de l'oxyde solide $\langle \text{In}_2\text{O}_3 \rangle$ entre 800 et 830 K pour 2×10^{-5} moles de $[\text{O}_2]$ dans l'atmosphère.

La Figure IV-3-8 montre des résultats très différents de la Figure IV-3-4. Sous 2×10^{-5} moles de $[O_2]$, l'oxyde solide $\langle In_2O_3 \rangle$ est stable à la température de fusion (à 800K) contrairement à l'atmosphère contenant 10^{-10} moles de $[O_2]$ où le potentiel d'oxygène est trop faible.

D'après la courbe représentant l'évolution de la fraction molaire de $\langle In_2O_3 \rangle$, cet oxyde tend à disparaître avec l'augmentation de la température. En effet, l'oxyde solide se dissocie pour former directement ou indirectement l'oxyde gazeux $[In_2O]$ selon la réaction :



A 817 K, la fraction molaire de $\langle In_2O_3 \rangle$ est nulle à l'équilibre, ce qui signifie que l'oxyde n'est stable qu'entre 800 et 817 K sous air.

La fraction molaire d'oxygène dissout est élevée et atteint précisément la valeur de 10^{-4} à 817 K (l'oxygène du gaz est quasi-totalement dissout dans la solution) lorsque l'oxyde $\langle In_2O_3 \rangle$ est dissocié. Le système est proche de la transition de mouillage sous cette quantité initiale d'oxygène gazeux.

La Figure IV-3-9 montre la forte dissolution de l'oxygène du gaz dans la solution liquide à hautes températures et l'accroissement de la fraction molaire de silicium dissout. La tendance diffère significativement de la Figure IV-3-4.

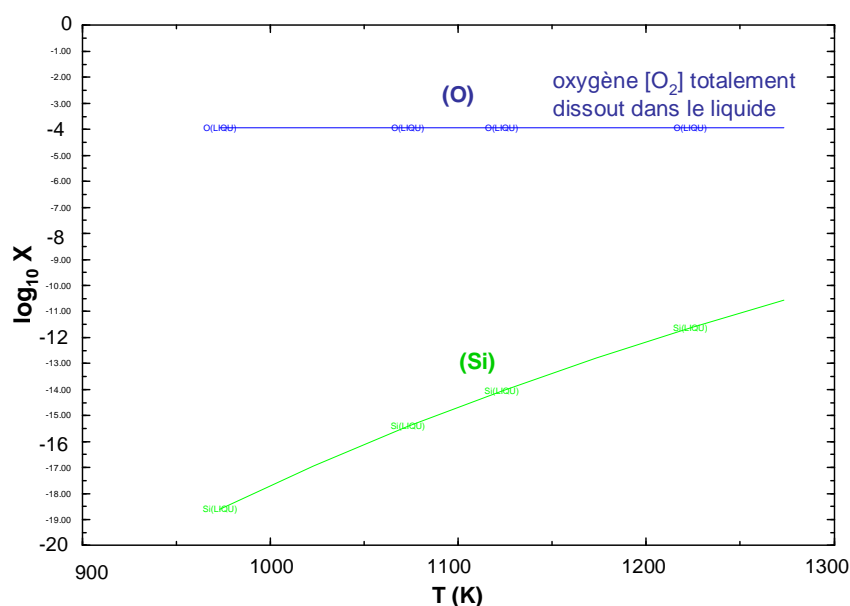


Figure IV-3-9. Evolution des fractions molaires d'oxygène et de silicium dissous dans le liquide de 973 à 1273 K pour 2×10^{-5} moles de $[O_2]$ dans l'atmosphère (pour In-Sb-Si-O).

IV-3-4.c Conclusion

Les calculs effectués pour l'atmosphère neutre de haute pureté à 10^{-10} moles de $[O_2]$ sont en bon accord avec les calculs analytiques au regard de la réactivité du système InSb/SiO₂. Ceci est logique étant donné que la source principale d'oxygène dissout dans le liquide est la silice.

Cependant, sous air, le calcul informatique a permis de révéler la stabilité relative de l'oxyde solide $\langle In_2O_3 \rangle$ par rapport à l'oxyde gazeux $[In_2O]$ et aux gaz métalliques, qui avait échappé au modèle analytique. L'oxyde solide $\langle In_2O_3 \rangle$ est stable entre 800 et 817 K soit sur

un intervalle de température de 17 K. A 817 K, il est complètement réduit. Mais la validité de cet intervalle est assujettie aux incertitudes des données des bases qui sont difficiles à estimer.

L'analyse des courbes d'évolution des fractions molaires des gaz métalliques et oxydes permet d'expliquer les dépôts métalliques observés au niveau des parois froides de l'ampoule lors de l'élaboration des composés et des expériences de démouillage. Les composés métalliques majeurs dans l'atmosphère sont $[Sb_4]$, $[Sb_3]$, $[Sb_2]$, $[Sb]$ et $[In]$. Les composés oxydes majeurs dans l'atmosphère sont $[In_2O]$, $[SbO]$ et $[SiO]$. La fraction molaire de $[O_2]$ effective est faible dans l'atmosphère, même sous air, à cause des composés oxydes et surtout de sa dissolution dans le liquide.

IV-3-5. Système quaternaire Ga-Sb-Si-O

IV-3-5.a 10^{-10} moles de $[O_2]$ dans le gaz de remplissage

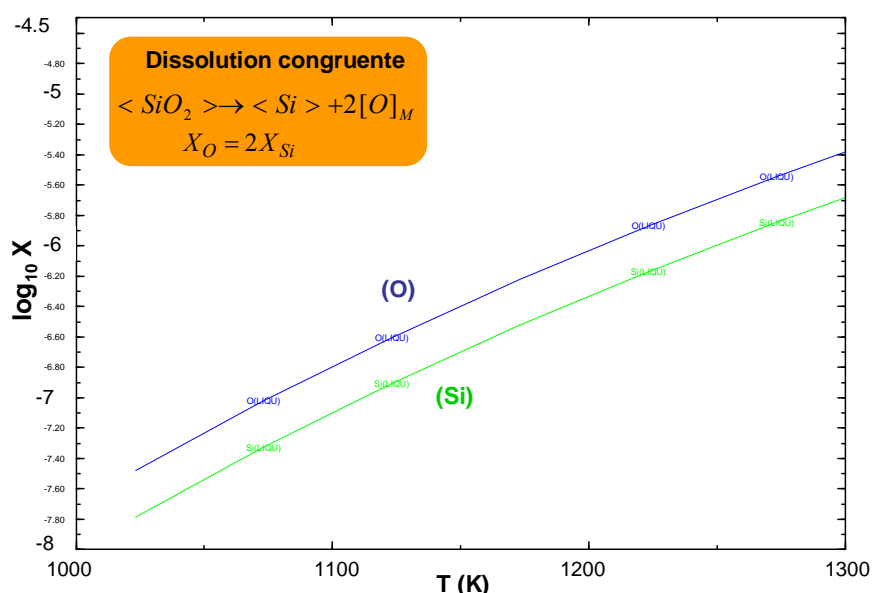


Figure IV-3-10. Evolution de la fraction molaire d'oxygène et de silicium dissous dans le liquide de 1023 à 1300 K pour 10^{-10} moles de $[O_2]$ dans l'atmosphère (pour Ga-Sb-Si-O).

La figure ci-dessus montre que l'évolution des fractions molaires d'oxygène et de silicium dissous est gouvernée par la réaction de dissolution congruente de la silice. Un ordre de grandeur sépare les valeurs de X_O calculées analytiquement de celles calculées à l'aide du logiciel. Cette différence est due aux valeurs d'enthalpie molaire partielle du silicium à dilution infinie qui diffèrent entre les deux sources : les bases de données du logiciel et les valeurs calculées à l'aide du modèle de Miedema [110].

L'évolution des fractions molaires des gaz métalliques et oxydes pour 10^{-10} moles de $[O_2]$ est similaire à celle montrée dans les figures suivantes pour 2×10^{-5} moles de $[O_2]$. Leur activité est plus faible et l'évolution de l'activité des oxydes à base de silicium suit la même tendance que celle des autres oxydes.

IV-3-5.b 2×10^{-5} moles de $[O_2]$ dans le gaz de remplissage

D'après la Figure IV-3-11, les composés métalliques majeurs dans l'atmosphère sont $[Sb_4]$, $[Sb_3]$, $[Sb_2]$ et $[Sb]$ à l'instar du système quaternaire In-Sb-Si-O. Ces vapeurs se condensent aussi au niveau des parois froides après l'élaboration des charges polycristallines.

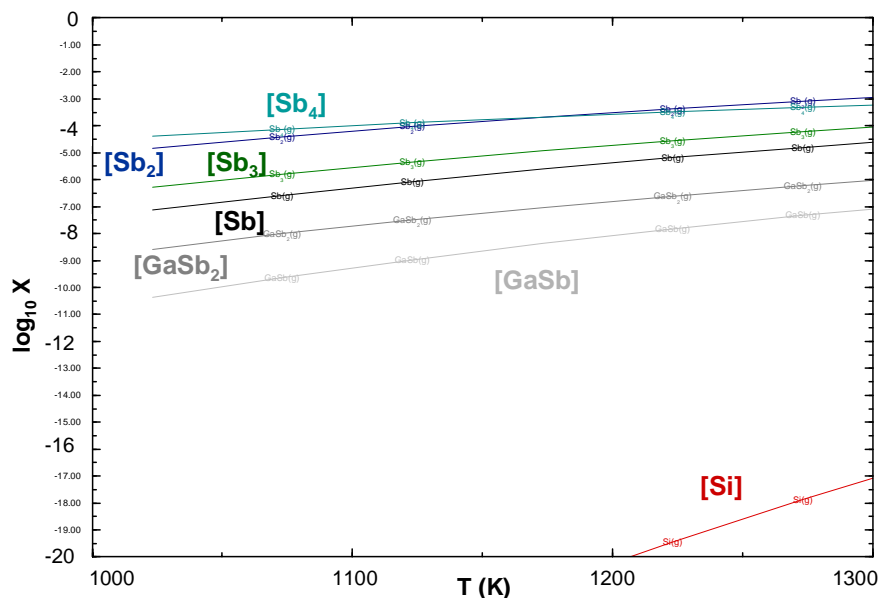


Figure IV-3-11. Evolution de la fraction molaire des gaz métalliques entre 1023 et 1300 K pour 2×10^{-5} moles de $[O_2]$ dans l'atmosphère (système Ga-Sb-Si-O).

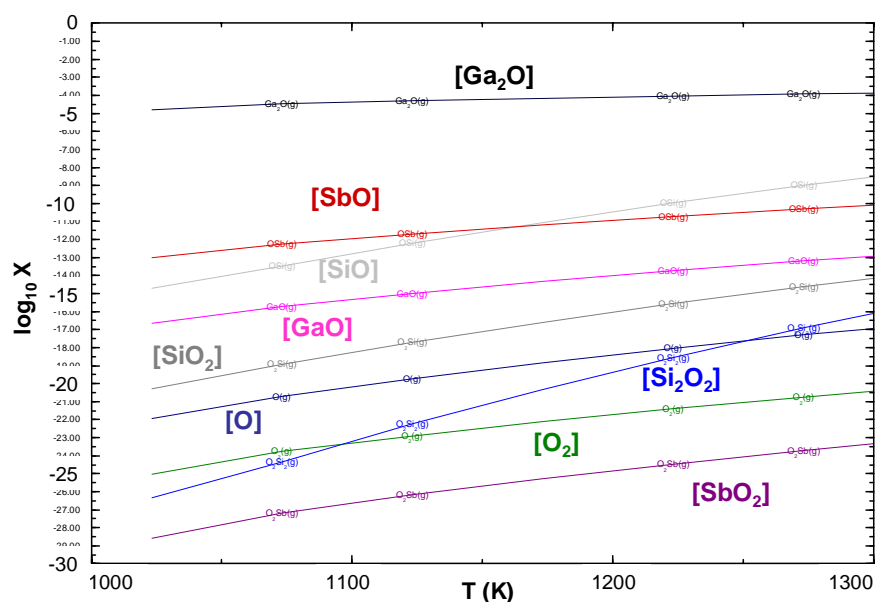


Figure IV-3-12. Evolution de la fraction molaire des gaz oxydes entre 1023 et 1300 K pour 2×10^{-5} moles de $[O_2]$ dans l'atmosphère (système Ga-Sb-Si-O).

La Figure IV-3-12 montre l'évolution des fractions molaires des oxydes gazeux. Le composé $[Ga_2O]$ est l'espèce qui domine largement dans l'atmosphère (jusqu'à une fraction molaire de 10^{-4} à 1300 K). Secondairement viennent les oxydes $[SiO]$ et $[SbO]$ dont les

fractions molaires varient de 10^{-13} à 10^{-8} . De manière analogue au système In-Sb-Si-O, l'augmentation de la teneur en $[O_2]$ dans l'atmosphère entraîne la dissolution de l'oxygène et celle continue du silicium dans le liquide avec la température.

La figure ci-dessous montre l'évolution des valeurs des fractions molaires de l'oxyde solide $\langle Ga_2O_3 \rangle$, de l'oxygène et du silicium dissous au-dessus de la température de fusion pour 2×10^{-5} moles de $[O_2]$. Contrairement à $\langle In_2O_3 \rangle$, $\langle Ga_2O_3 \rangle$ se dissocie 60 K au-dessus de sa température de fusion, soit à 1045 K. Il est donc stable sur un intervalle de température plus important car son enthalpie libre est plus négative (voir diagramme d'Ellingham, cf IV-2-1). La fraction molaire d'oxygène atteint 10^{-4} comme pour le système In-Sb-Si-O à 2×10^{-5} moles de $[O_2]$ (voir la Figure IV-3-8).

Mais la fraction molaire de silicium dissout dans le GaSb est nettement supérieure : $X_{Si} \approx 10^{-14}$ car l'InSb fond à une température inférieure.

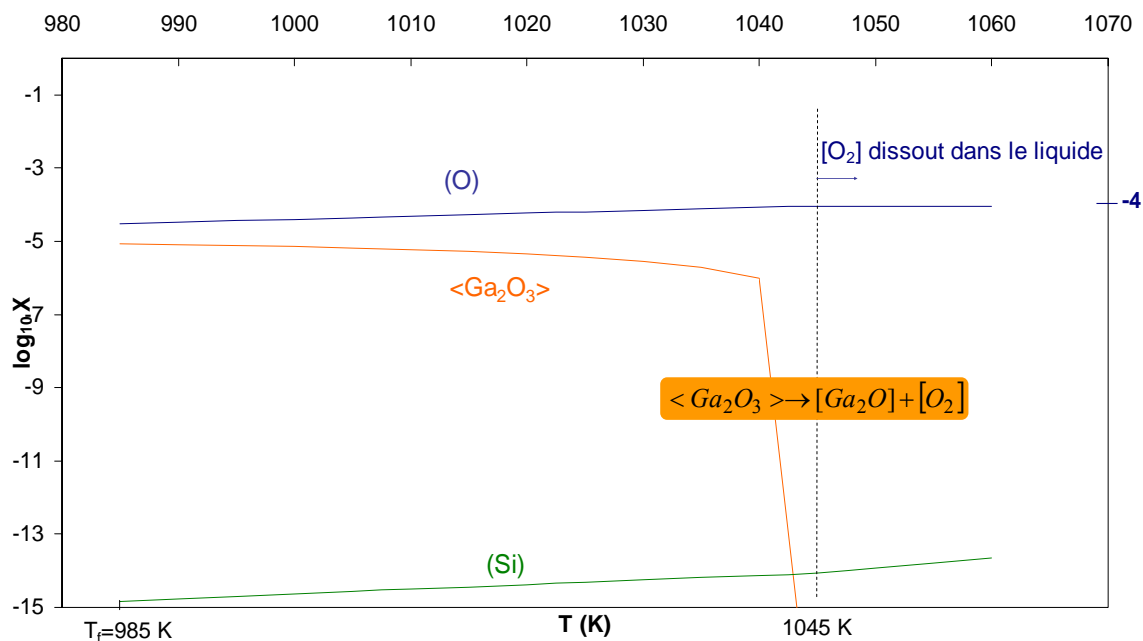


Figure IV-3-13. Evolution des fractions molaires d'oxygène et de silicium dissous dans le liquide, et de l'oxyde solide $\langle Ga_2O_3 \rangle$ entre 985 et 1060 K pour 2×10^{-5} moles de $[O_2]$ dans l'atmosphère.

Les fractions molaires de silicium et d'oxygène dissous dans le liquide ont été aussi calculées à hautes températures. Leur évolution est similaire à celle observé pour le système In-Sb-Si-O à la Figure IV-3-9 excepté pour la valeur maximale de X_{Si} . Elle atteint quasiment la valeur de 10^{-8} à 1300 K. Pour $T > 1100 K$, le système GaSb/SiO₂ est proche de la transition de mouillage-oxygène.

IV-3-5.c Conclusion

Les résultats pour le système Ga-Sb-Si-O suivent les mêmes tendances que le système In-Sb-Si-O en fonction de la teneur en $[O_2]$ et de la température, à l'exception de certains points :

- Pour 10^{-10} moles de $[O_2]$, la fraction molaire d'oxygène dissout dans le liquide est gouvernée **uniquement** par la réaction de dissolution congruente de la silice. L'oxyde solide $\langle Ga_2O_3 \rangle$ n'est pas stable à la température de fusion de GaSb car le potentiel d'oxygène est trop faible. L'espèce gazeuse dominante est $[Ga_2O]$ dans l'atmosphère. Le système GaSb/SiO₂ n'est pas réactif. La fraction molaire de $[O_2]$ est faible dans l'atmosphère car il est consommé par sa réaction de dissolution dans le liquide.
- Pour 2×10^{-5} moles de $[O_2]$, la différence majeure est l'intervalle de température dans lequel l'oxyde solide, ici $\langle Ga_2O_3 \rangle$, est stable. La fraction molaire de $\langle Ga_2O_3 \rangle$ s'annule à 1045 K soit à **60 K au-dessus du point de fusion contre 17 K seulement pour l'InSb**. L'oxyde solide se dissocie en la faveur de l'oxyde gazeux $[Ga_2O]$. Tout l'oxygène de l'air se dissout dans la solution liquide, soit $X_O \approx 10^{-4}$.

IV-4. Conclusion

Les principales conclusions que l'on peut tirer de cette étude d'équilibre thermodynamique sont les suivantes :

- L'oxygène contenu dans le gaz initialement se dissout totalement à l'équilibre dans les liquides InSb et GaSb. Ce résultat est valable pour l'atmosphère neutre de haute pureté avec $n_{O_{2max}} = 10^{-10}$ moles, mais aussi pour l'air où $n_{O_{2max}} = 2 \times 10^{-5}$ moles. Ceci est donc également valable pour l'argon standard dont la quantité de moles a une valeur intermédiaire.
- Seule la présence d'un film d'oxyde permet d'expliquer la configuration géométrique $\theta + \alpha > 180^\circ$ qui correspond au ménisque de forme concave.
- Le film d'oxyde (sous air) est stable sur un intervalle de température de 17 K et de 60 K au-dessus du point de fusion respectivement pour l'InSb et le GaSb. Ces valeurs sont sujettes à discussion du fait des incertitudes sur les données thermodynamiques, et donc sur la relative stabilité de l'oxyde d'indium. Il faudrait, pour le confirmer, effectuer une analyse de sensibilité avec Factsage. Néanmoins, nous pouvons affirmer que l'oxyde $\langle Ga_2O_3 \rangle$ est l'oxyde solide le plus stable en ayant pris en compte divers équilibres thermochimiques.
- Les quantités d'oxygène et de silicium dissous de la silice dans le liquide restent négligeables à leur température de fusion. Sous 10^{-10} moles de $[O_2]$ dans la phase gazeuse, la fraction molaire de chaque élément est inférieure à 10^{-10} .
- A hautes températures ($T \geq 1300$ K) et sous 10^{-10} moles de $[O_2]$, la dissolution congruente de la silice gouverne la quantité d'oxygène dissout dans les liquides InSb et GaSb (voir Figures IV-3–4 et IV-3–10). La silice est donc le principal pourvoyeur d'oxygène seulement dans ces conditions précises où X_O atteint une valeur comprise entre 10^{-6} et 10^{-5} à 1300 K, ce qui correspond à la transition de mouillage causée par l'oxygène dissout dans le liquide.

Faisons le lien entre ces conclusions et les expériences de Kota *et al.* [117]. Ces auteurs ont mené des expériences sur la mesure de l'angle de contact de l'InSb sur SiO₂ sous différentes atmosphères à l'aide de la méthode de la goutte posée. La tension de surface σ_{LV} d'une goutte d'InSb exempte d'oxyde à sa surface augmenterait avec la concentration d'oxygène dans le gaz. L'angle de contact diminue avec l'augmentation de la concentration d'oxygène dans le gaz. Par ailleurs, ni la tension de surface σ_{LV} ni l'angle de contact θ ne seraient influencés par une teneur de 10% en $[H_2]$ dans l'argon.

Ainsi, lorsque la concentration d'oxygène dans le four est inférieure à celle nécessaire pour la formation d'un oxyde solide, l'augmentation de la fraction molaire d'oxygène dissout

dans le liquide tend à diminuer la valeur de l'angle de contact et donc à défavoriser le procédé de démouillage (voir Figure IV-4-1.a).

Par contre, en cas de film d'oxyde, l'angle de « mouillage » est en fait un angle de contact solide (déformable)-creuset qui peut prendre des valeurs élevées (voir Figure IV-4-1.b).

La présence d'hydrogène dans une atmosphère réductrice ne modifie apparemment pas les paramètres de mouillage.

La figure suivante illustre les possibles configurations interfaciales du ménisque dans l'ampoule en silice. Il est important de rappeler que, d'après l'analyse de stabilité (Annexe III), un ménisque convexe du à un faible θ_{app} (Figure IV-4-1.a) ne permet pas d'obtenir un démouillage stable, contrairement au ménisque concave de la Figure IV-4-1.b, obtenu grâce à un θ_{app} élevé.

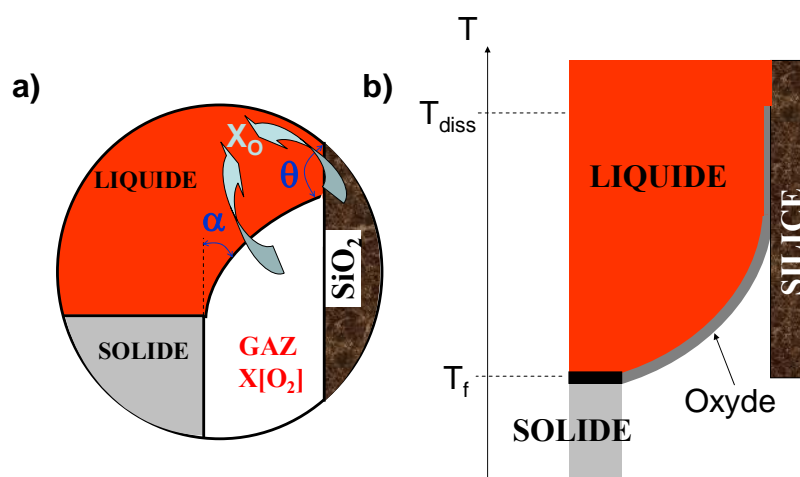


Figure IV-4-1. a) Représentation schématique d'un ménisque convexe. Les transferts d'oxygène dissout dans le liquide provenant du creuset en silice et de l'atmosphère vont tendre à diminuer la valeur de θ ; b) Schéma du ménisque avec le film d'oxyde dans le cas de GaSb satisfaisant la condition géométrique $\theta + \alpha > 180^\circ$ et stable jusqu'à la température de dissolution de l'oxyde T_{diss} .

La comparaison entre les résultats expérimentaux de la thèse et des calculs d'équilibre thermodynamique d'une part, et les résultats expérimentaux de Kota *et al.* [117] d'autre part, ont permis de proposer une explication sur le rôle de l'oxygène vis-à-vis de l'angle de contact θ dans le procédé de démouillage. Toutefois, ce rôle vis-à-vis de l'angle de croissance α reste à préciser.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux effectués au cours de cette thèse ont eu pour objectif d'approfondir les connaissances scientifiques et techniques au sujet du procédé de démouillage appliqué à la croissance de semiconducteurs massifs. Il s'agit d'une méthode Bridgman Verticale modifiée dont l'intérêt réside dans l'absence de contact entre le solide et le creuset lors de la croissance cristalline, ce qui améliore significativement la qualité des cristaux.

A l'aide de la synthèse bibliographique sur les résultats expérimentaux en micropesanteur et au sol ainsi que sur les modèles théoriques, nous avons précisé la définition du procédé de démouillage. Les résultats expérimentaux en micropesanteur et au sol ont révélé que le procédé est avantageux pour des valeurs élevées de l'angle de contact θ du liquide sur le matériau du creuset, et de l'angle de croissance α du semiconducteur. La nature et l'état de surface du creuset sont déterminants dans l'obtention du démouillage. De plus, le démouillage se manifeste sur plusieurs centimètres témoignant, de ce fait, d'une stabilité intrinsèque.

Ainsi, plusieurs modèles théoriques ont été proposés sur la base de ces observations. Tous les modèles s'appuient sur l'existence d'un ménisque délimité par deux lignes triples (cristal-liquide-gaz et creuset-liquide-gaz) qui se déplacent à vitesse égale. Cependant cette hypothèse n'avait jamais été confirmée expérimentalement.

Les explications proposées font également intervenir la somme des angles $\theta + \alpha$, qui est très favorable au démouillage lorsqu'elle est supérieure à 180° . Néanmoins il n'existe pas dans le cas des semiconducteurs de matériau de creuset pour lequel l'angle de mouillage thermodynamique permette de satisfaire cette relation. Une nouvelle hypothèse concernait donc un accroissement artificiel de l'angle de contact apparent θ_{app} provoqué par la contamination chimique du liquide. Ce cas illustre notamment un bon nombre de résultats expérimentaux en micropesanteur, mais également au sol. Il n'existait malheureusement ni preuves significatives pour étayer cette hypothèse ni modèle physico-chimique pour expliquer le démouillage dans ces conditions.

Par ailleurs des études de stabilité ont été également réalisées et nous renseignent sur les conditions de stabilité du procédé : le ménisque doit être impérativement concave, ce qui correspond à la configuration $\theta + \alpha > 180^\circ$ nécessitant des valeurs de θ_{app} élevées. En outre, les transferts de masse et de chaleur ne déstabilisent pas le procédé. Ces études rendent compte de la remarquable stabilité du procédé lors des expériences spatiales et terrestres et rendent les modèles proposés attrayants, malgré leurs lacunes.

Comblant ces lacunes a donc été notre objectif principal afin d'établir une cohérence entre les résultats expérimentaux, les conclusions des modèles théoriques et celles des analyses de stabilité.

En premier lieu, nous avons mis au point un dispositif expérimental qui a permis d'observer de visu le démouillage lors de la solidification d'antimoniures d'indium, InSb, ou de gallium, GaSb, dans un creuset fermé en silice transparente. Etant en présence de gravité terrestre, nous avons utilisé un second four afin de contrebalancer la pression hydrostatique due à la colonne de liquide et ainsi promouvoir l'absence de contact entre l'interface de solidification et la paroi du creuset.

A l'aide de ce dispositif, nous avons observé in-situ le démouillage stable sur plusieurs centimètres. Les films vidéo montrent clairement le mouvement de la ligne cristal-liquide-gaz (interface de solidification) et de la ligne de contact creuset-liquide-gaz. Les deux lignes se déplacent parallèlement l'une par rapport à l'autre au cours de la solidification. Ce sont les seuls films qui montrent distinctement la manière dont se manifeste le ménisque au cours de la fusion, de la reprise sur germe et de la solidification sans contact. Par ce biais, nous avons prouvé l'exactitude de l'hypothèse commune et majeure à tous les modèles théoriques. Il s'agit d'un résultat fondamental pour la suite des études concernant le démouillage.

En second lieu, l'hypothèse de l'effet de la contamination chimique a été examinée par la mise en œuvre d'expériences sous des atmosphères contrôlées dont la composition chimique diffère. Nous avons ainsi réalisé des expériences sous une atmosphère neutre de haute pureté par l'utilisation conjointe d'un purificateur et de getters au zirconium, sous argon de type industriel (sans purificateur) et sous air pour les deux matériaux, puis sous atmosphère réductrice [90%Ar+10%H₂] pour le GaSb. Nous avons aussi réalisé des expériences sous basse pression pour les deux matériaux.

Les résultats expérimentaux sont surprenants car le démouillage stable n'a été obtenu que pour le matériau GaSb et uniquement sous atmosphères oxydantes : argon de type industriel ou air. De surcroît, lorsque le ménisque est stable dans les films vidéo, sa forme est apparemment concave lors du démouillage de GaSb ce qui est en bon accord avec l'étude de stabilité du procédé. Nous savons que les valeurs des angles de contact d'Young θ_Y de GaSb sur la silice et de l'angle de croissance sont trop faibles pour permettre d'obtenir un ménisque concave (qui nécessite $\theta_{app} + \alpha > 180^\circ$) et donc une croissance stable. C'est pourquoi il est légitime de considérer que le démouillage a été acquis à l'aide d'un angle de contact apparent θ_{app} ayant pour origine la contamination par l'oxygène de la phase gazeuse.

Parallèlement, les autres expériences ont toutes été caractérisées par une adhésion du solide sur le creuset, suivie d'un détachement thermomécanique du solide qui se manifeste par l'apparition brutale et périodique d'interférences de lumière à la surface du solide dans les films vidéo. Ce phénomène résulte de la rétraction du solide en contact avec la paroi du creuset, et témoigne donc d'une solidification en contact. Un modèle a été appliqué pour déterminer la température de détachement mais les valeurs théoriques (inférieures de 200 K à la température de fusion) sont trop éloignées des valeurs expérimentales (inférieures de 10 à 20 K). Il reste donc à développer un modèle dont les prédictions sont plus proches de la réalité.

L'expérience de GaSb sous atmosphère réductrice a été intéressante pour avoir observé en accéléré la dynamique de bulles de gaz dans le liquide en présence simultanée d'un ménisque et du détachement thermomécanique. Mais elle met en relief une possible contribution des gaz rejetés à l'interface de solidification dans l'occurrence du démouillage. Les mécanismes proposés par le modèle de Wilcox et Regel ne sont donc pas à exclure dans le déroulement de cette expérience, ce qui en constituerait la seule observation à ce jour.

Les expériences menées sous basse pression ont prouvé visuellement qu'il est impossible d'obtenir un ménisque en l'absence de gaz de remplissage dans un creuset fermé. Par ailleurs, dans ces conditions, nous avons systématiquement observé la déstabilisation de l'interface liquide/solide à la fusion pour les deux matériaux. Nous avons désigné ce phénomène la « fusion alvéolée ». Il serait intéressant à l'avenir de l'étudier plus précisément.

En fin de compte, il apparaît que la mise en place d'une expérience d'observation in-situ de l'interface solide-liquide en cours de croissance a été riche d'enseignements en ce qui concerne la validation des explications proposées pour le démouillage, mais aussi pour la mise en évidence d'autres phénomènes.

Afin d'expliquer les résultats expérimentaux concernant l'occurrence du démouillage GaSb/SiO₂ en présence d'oxygène, et sa grande difficulté pour le couple InSb/SiO₂, nous avons tenté une approche thermodynamique. Une étude bibliographique sur les interactions interfaciales métal/SiO₂ dans le cadre de la méthode de la goutte posée sur un substrat solide a mis en évidence d'une part l'effet de la présence d'un film d'oxyde à la surface d'une goutte sur l'angle de contact (qui devient un angle de contact apparent avec $\theta_{app} > \theta_Y$ en inhibant la cinétique d'étalement de la ligne de contact), et de l'autre celui de l'oxygène dissout sur θ_Y et σ_{lv} (transition de mouillage-oxygène). Ainsi, seule la présence d'un film d'oxyde permet d'expliquer la stabilité du ménisque avec un creuset en silice. Cette conclusion a justifié des calculs d'équilibre thermodynamique prenant en compte les interactions entre le matériau semiconducteur, le creuset et l'atmosphère de remplissage.

Nous avons donc utilisé un logiciel de calculs d'équilibre thermodynamique, FactsageTM5.3, afin de déterminer la nature et la quantité des phases formées dans les systèmes quaternaires In-Sb-Si-O et Ga-Sb-Si-O. Nous avons bâti notre propre base de données à partir de celles de la littérature pour la solubilité de l'oxygène et des bases du logiciel pour les solutions binaires avec le silicium et pour les composés. Le premier résultat notoire est que l'oxyde solide de gallium, <Ga₂O₃>, est plus stable dans l'air que celui d'indium <In₂O₃> au-delà du point de fusion. Ce résultat nous a permis de confirmer la présence d'un film d'oxyde entre les deux lignes triples pour le GaSb, qui comme cela a été montré avec les expériences de la goutte posée, est responsable de l'augmentation de θ_{app} . Dans le cas de l'InSb, nous avançons l'hypothèse que le film d'oxyde n'est pas suffisamment stable au dessus du point de fusion pour permettre un démouillage stable.

De manière inattendue, il apparaît que les solutions liquides InSb et GaSb sont très avides d'atomes d'oxygène (O). En effet, la totalité de l'oxygène de la phase gazeuse est dissoute dans le liquide à l'équilibre. Or, cette réaction a plutôt tendance à défavoriser le démouillage selon le modèle de la transition de mouillage-oxygène, dès lors que la fraction molaire d'oxygène dissout X_O avoisine 10⁻⁵. Cette théorie a d'ailleurs été corroborée par les expériences de goutte posée de Kota *et al.* [117] dans le cas d'un de nos systèmes InSb/SiO₂. L'oxyde d'indium n'étant stable que sur un faible intervalle de température, cet effet est d'autant plus probable pour l'InSb, ce qui serait en accord avec les résultats expérimentaux.

La thermique est finalement un paramètre primordial non seulement pour contrôler la différence de pression mais aussi pour la stabilité des oxydes et la réactivité de la silice. Il faudrait donc à l'avenir mener une étude sur l'effet de la pression partielle d'oxygène sur le démouillage dans un four à gradient de température contrôlable. Ces expériences devraient être réalisées sous des mélanges gazeux [Ar+X%O₂] dans des ampoules en silice avec des germes monocristallins. La statistique des expériences devrait également être plus élevée afin de confirmer les présentes conclusions.

Il serait aussi intéressant de se concentrer sur un travail expérimental traitant de l'influence de l'oxygène sur l'angle de croissance α (expériences de solidification de goutte d'InSb ou de GaSb dans un four où la pression partielle d'oxygène serait contrôlable).

En conclusion, nous avons enfin établi un lien entre les prédictions théoriques des modèles, les analyses de stabilité et les résultats expérimentaux. Il apparaît qu'il est indispensable de produire un ménisque concave afin de stabiliser le procédé. Lorsque les propriétés de mouillage du liquide sont défavorables, c'est-à-dire $\theta + \alpha < 180^\circ$, la pression de gaz côté froid peut être contrôlée, mais ne doit pas excéder la pression totale au-dessus de l'interface, ce qui produirait un ménisque convexe et donc installerait le procédé dans des conditions instables d'un point de vue capillaire. D'après nos expériences, il semble que la contamination par l'oxygène soit un moyen d'augmenter θ_{app} , ce qui nous a permis de respecter des valeurs de différences de pression $P_C - P_H$ correspondant à la forme concave du ménisque (légèrement négatives). Le succès des expériences de démouillage pour le GaSb résulte donc du concours favorable de l'emploi d'un second four et de l'oxydation du liquide au voisinage de l'interface de solidification. Néanmoins l'exemple d'InSb montre que ce recours n'est pas toujours possible.

PERSPECTIVES CONCERNANT LES EXPERIENCES EN MICROPESANTEUR

Les conséquences des résultats obtenus au cours des dernières années et lors de cette thèse sont importantes et modifient la manière d'interpréter les expériences passées et la préparation des expériences futures. Les expériences futures en micropesanteur devraient être définies en respectant certaines précautions :

- La durée d'immobilisation des cartouches au sol avant les vols spatiaux devrait être minimisée afin de pouvoir étudier uniquement l'effet du potentiel d'oxygène dans l'atmosphère, et non des effets de dégazage difficilement quantifiables.
- Une étude de l'équilibre thermodynamique des espèces en présence doit être menée. Elle doit prendre en compte les propriétés de mélange du semiconducteur, les interactions avec la silice et l'oxygène (ou bien d'autres matériaux de creuset) et la stabilité des composés.
- L'observation in-situ du ménisque dans des creusets en silice mais aussi avec revêtements est indispensable pour analyser la stabilité du procédé.
- L'utilisation de getters devrait être évitée afin de ne pas pomper l'oxygène résiduel ou bien deux types d'expériences devraient être menées : sous atmosphère oxydante et neutre (ou réductrice).

La figure ci-dessous illustre un lingot d'InSb solidifié lors d'une mission FOTON dans un creuset de silice graphité [118]. La surface de cet échantillon est lisse et brillante et dénote la présence de facettes révélatrice d'une croissance sans contact. Contrairement au lingot spatial, les lingots terrestres d'InSb ayant montré du démouillage sur du BN sont caractérisés par une surface rugueuse avec de nombreuses rides (voir Figure II-3-2). Le démouillage est attesté par la mesure de profil de surface. Or, nous savons d'après nos séquences vidéo que la configuration du ménisque est intimement liée à la morphologie de surface a posteriori. La formation de rides à la surface en condition de micropesanteur ne peut résulter du déplacement d'un ménisque stable le long des parois.

L'état de surface de ce lingot montre que pour un même matériau, le démouillage stable, même s'il est constaté, n'implique pas forcément les mêmes phénomènes capillaires en microgravité.

Une analyse globale de l'ensemble des résultats nous mène à nous poser la question suivante : s'agit-il réellement du même phénomène au sol et en microgravité ? Seule une expérience en microgravité avec observation de l'interface solide-liquide permettra de répondre à cette question.



Figure. Lingot d'InSb totalement démouillé solidifié à bord de FOTON [118].

PERSPECTIVES CONCERNANT LE DEMOILLAGE DU CdTe

Il est tout d'abord logique aux vues des conclusions précédentes que l'analyse des paramètres de mouillage du CdTe sur différents substrats constitue la première étape pour l'étude du démouillage du CdTe. Les valeurs d'angles de contact d'Young et de tension de surface du CdTe à 1100°C sont données dans le tableau suivant [119-121] :

↓Substrat	Angle de contact θ_Y (deg)	Tension de surface σ_{lv} (J.m ⁻²)	Référence
SiO ₂	82	0,180	[119]
SiO ₂ attaqué à l'HF	88		[119]
SiO ₂ décapé à la sableuse	102	0,186	[119]
SiO ₂ graphité	104		[119]
Carbone vitreux	116	0,186	[119]
Nitrure de Bore (BN)	122		[120]
BN pyrolytique (pBN)	132	0,184	[119]
Cd _{0.96} Zn _{0.04} Te sur C vitreux	126	0,193	[121]

A l'instar des antimoniures, le revêtement du creuset en silice par des matériaux non-adhérents (graphite, BN ou pBN) ou l'emploi d'un creuset en carbone vitreux augmentent l'angle de contact du CdTe liquide. Cependant, les valeurs de θ_Y sur SiO₂ sont bien plus faibles que celles de GaSb et de l'InSb, et même inférieures à 100° ce qui à priori nécessite des valeurs de P_C-P_H fortement positives, et donc la formation d'un ménisque convexe aboutissant à des conditions de croissance instable. Il est donc préférable d'utiliser systématiquement des revêtements non adhérents dans le cas du CdTe tel que le BN ou le pBN.

Même si la valeur de l'angle de croissance du CdTe est inconnue, il est probable qu'un système de contrôle de la différence de pression P_C-P_H soit nécessaire afin de garantir le démouillage. Cependant la situation est compliquée par le fait que la pression de vapeur au dessus du CdTe liquide est d'environ 1,2 atm. Dans le cadre du projet MAP-CdTe, nous avons effectué une simulation numérique en 2 dimensions afin de déterminer les champs de température et de pression pour l'expérience de croissance de CdTe dans le laboratoire de sciences des matériaux (MSL-Material Science Laboratory) à bord de la station spatiale internationale (ISS) [122]. Les conclusions de ce travail ont montré qu'il y a un difficile compromis à atteindre entre le contrôle de la stœchiométrie du bain liquide à l'aide d'une source de cadmium et les valeurs de différence de pression à appliquer à travers le ménisque pour promouvoir le démouillage [Annexe VI].

En effet, la pression de gaz dans la partie froide de l'ampoule est égale à la somme de la pression d'équilibre de la source de Cd et de la pression du gaz de remplissage à une température donnée T. Similairement, la pression dans la partie chaude est égale à la somme

de la pression d'équilibre de [Cd] au-dessus du liquide et de la pression du gaz de remplissage. Une simulation de l'expérience de solidification a permis de calculer la valeur de la différence de pression $P_H - P_C$ au cours du temps qui est constamment positive. Cette dernière empêche a priori le démouillage, par une surpression au-dessus du front de solidification.

C'est pourquoi il est d'autant plus intéressant d'appliquer toute la méthodologie développée dans la partie thermodynamique de notre travail, et de mettre au point un dispositif expérimental similaire à celui développé lors de la thèse pour le démouillage du CdTe.

Nous avons commencé quelques calculs à l'aide de FactSage pour le CdTe dans le cas idéal car nous ne disposons pas de base optimisée pour ce composé et sa solution. Ce matériau pose problème dans la mesure où son diagramme de phase fait toujours l'objet de recherches. Les propriétés thermodynamiques de la solution de Cd-Te sont très différentes de celles de Ga-Sb et In-Sb. Les liaisons Cd-Te sont fortes dans la solution liquide et créent des paires associées à la fusion : $\langle \text{CdTe} \rangle (s) = (\text{CdTe}) (l)$; alors que les composés III-V se dissocient tel que : $\langle \text{GaSb} \rangle = (\text{Ga}) + (\text{Sb})$. Il est remarquable de comparer les formes de liquidus des diagrammes de phase binaires In-Sb ou Ga-Sb par rapport à celui de Cd-Te car elles expliquent qualitativement l'état dissociée ou associée d'une solution (cf. figure ci-dessous). Cette propriété est très importante car elle modifie le coefficient d'activité d'une impureté au voisinage de la composition stœchiométrique.

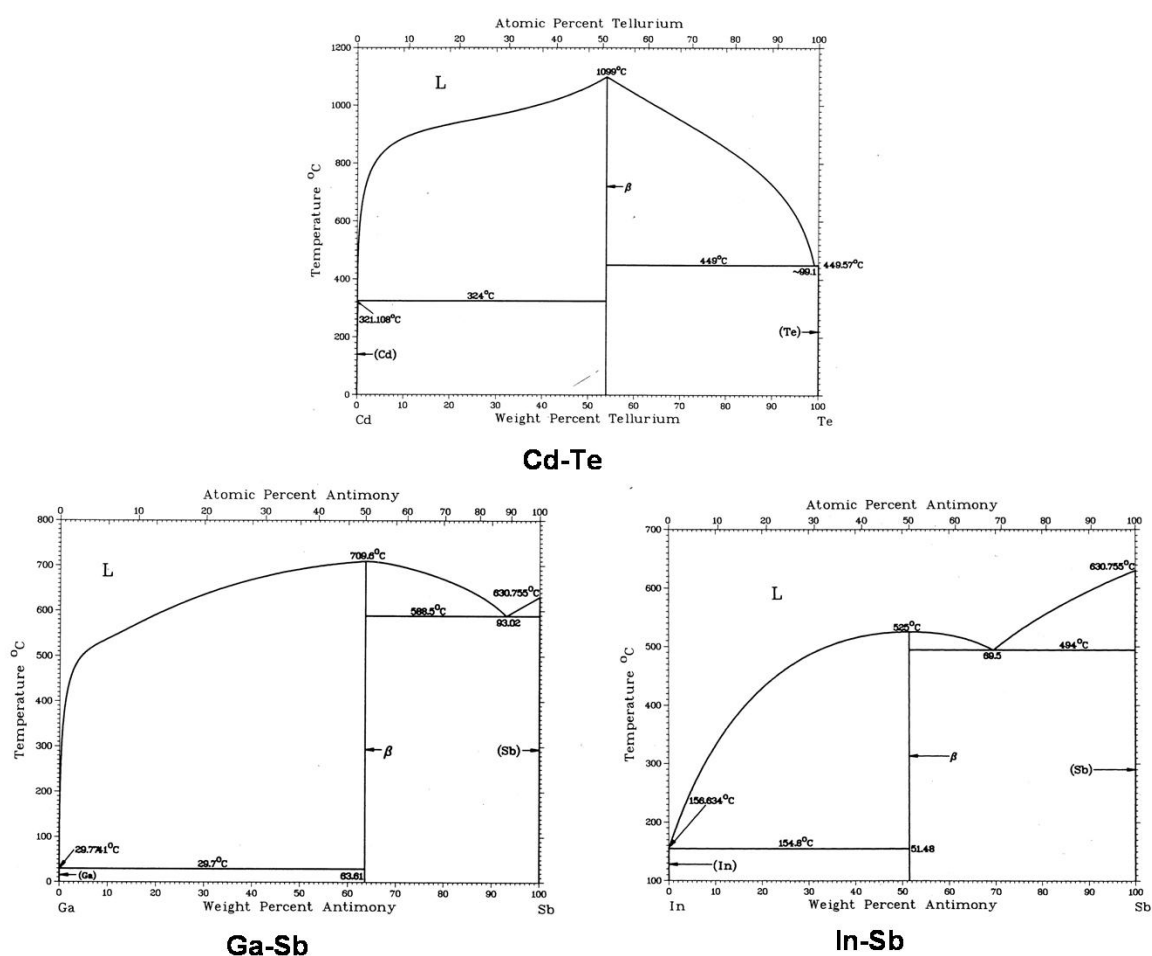


Figure. Diagrammes de phase binaires Cd-Te, Ga-Sb et In-Sb [123].

Il est possible de distinguer qualitativement et quantitativement les semiconducteurs caractérisés par un haut degré de dissociation de ceux qui restent associés dans la phase liquide [15]. Les semiconducteurs II-VI ont un diagramme d'équilibre de phase binaire température-composition montrant un liquidus marqué par un pic hyperbolique au niveau du point de fusion congruent, alors que les composés III-V ont un liquidus de forme approximativement parabolique.

La recherche de données thermodynamiques traitant de la solubilité de l'oxygène ou du silicium dans le (Cd), le (Te) ou le (CdTe) a été infructueuse. Mais les fortes interactions des paires (CdTe) (I) laissent envisager que l'activité d'un soluté quelconque sera plus faible que dans une solution liquide dissociée à la stœchiométrie. Il serait donc vraiment intéressant d'étudier l'effet de la pollution par l'oxygène afin d'en évaluer l'incidence sur le procédé de démouillage appliqué au CdTe. L'oxyde solide dont l'enthalpie libre est la plus négative dans les conditions standard est $\langle \text{TeO}_2 \rangle$.

Toutefois, la nécessité d'utiliser des revêtements sur le creuset augmente le nombre d'éléments chimiques dans le système et complique donc l'étude de l'équilibre thermodynamique. De plus, les propriétés électroniques des semiconducteurs peuvent être altérées par l'ajout de certaines impuretés telles que l'oxygène. Cette problématique ouvre des perspectives de travail intéressantes sur le CdTe d'un point de vue scientifique mais technique également.

CONCLUSION GENERALE

Comme sa désignation l'indique, le *procédé* démouillage a pour finalité de pourvoir l'industrie européenne d'une technologie fournissant des monocristaux de qualité. La revue bibliographique a permis de s'apercevoir que même les équipes de recherche de la NASA ont entrepris des études dans le but de maîtriser ce procédé (ce qui a été réussi notamment par Palosz pour le Ge [51]). En effet, l'intérêt de ce procédé est de capitaliser tous les avantages de la technique Bridgman (contrôle du gradient thermique et de la vitesse de tirage) combinés à ceux d'une technique de formage capillaire en supprimant les contacts cristal-creuset grâce au ménisque.

Cependant, la réussite volontaire ou involontaire du démouillage en micropesanteur, au sol, dans des creusets de nature différente, pour des semiconducteurs différents a rendu finalement plus difficile la compréhension des phénomènes physiques et chimiques intervenant dans ces diverses situations.

La plupart des spécialistes s'accordent bien sur l'importance des paramètres de mouillabilité tels que l'angle de contact, l'angle de croissance et la différence de pression. Que ce soit pour le modèle basé sur le contrôle de la différence de pression (❸) ou celui sur l'efficacité du transport des gaz résiduels (❹), les équipes de recherche étaient orientées principalement vers les aspects mécanique et énergétique (équation de Laplace, hydrodynamique) ou mathématique (stabilité).

Duffar *et al.* [36] ont été les premiers à s'intéresser à la problématique des interactions liquide-creuset en travaillant avec les spécialistes de l'adhésion (méthode des gouttes posées).

Les travaux de cette thèse découlent finalement de la convergence progressive des problèmes mécaniques et physico-chimiques. Les conclusions des résultats expérimentaux identifient un nouveau facteur critique dans le cas de la solidification d'antimoniures dans un creuset en silice : la pollution chimique qui regroupe de manière générale l'oxydation et la réactivité du métal avec le creuset. Il faudra donc désormais tenir compte de l'aspect thermochimie du procédé qui est aussi lié aux effets thermiques. La réactivité et l'oxydation dépendent des conditions de température du procédé et, employées à bon escient, peuvent contribuer au succès d'un procédé employant le démouillage.

En fonction des contraintes industrielles (taille du cristal, géométrie, type de creuset, matériau, température, pression), les présentes conclusions seront plus ou moins adaptées. En effet, l'utilisation de revêtement non adhérent change les paramètres du problème et requiert certainement une étude thermochimique différente.

La réalisation d'expériences en condition de micropesanteur avec un système d'observation in-situ est une clé dans l'étape d'industrialisation du procédé et notamment pour le CdTe, car ce n'est encore qu'en micropesanteur qu'un cristal exceptionnel de ce matériau a pu être obtenu grâce au démouillage [16-22].

REFERENCES

- [1] F.M. Herrmann, G. Müller, “*Growth of 20 mm diameter GaAs crystals by the floating-zone technique with controlled As-vapour pressure under microgravity*” J. Crystal Growth 156 (1995) p. 350.
- [2] Weertman et Weertman, “*Physical Metalurgy*” R.W.Cahn North Holland Amsterdam (1970) p. 983.
- [3] A.S. Jordan, R. Caruso, A.R. VonNeida, J.W. Nielsen, J. Appl. Phys. 52 (5) (1981) p. 3331.
- [4] K.F. Hulme, J.B. Mullin, Solid State Electron. 5 (1962) p. 211.
- [5] D.T.J. Hurle, “*A mechanism for twin formation during Czochralski and encapsulated vertical Bridgman growth of III–V compound semiconductors*” J. Crystal Growth 147 (1995) p. 239.
- [6] J.C. Brice, “*Facet formation during crystal pulling*” J. Crystal Growth 6 (1970) p. 205.
- [7] T. Duffar, “*Cristallogénèse*”, cours INPG-ENSEEG.
- [8] T. Duffar, J.M. Gourbil, P. Boiton, P. Dusserre and N. Eustathopoulos, “*Full encapsulation by molten salts during the Bridgman growth process*” J. Crystal Growth 179 (1997) p. 356.
- [9] A.F. Witt, H.C. Gatos, M. Lichtensteiger, M.C. Lavine, C.J. Herman, “*Crystal growth and steady-state segregation under zero gravity: InSb*” J. Electrochem.Soc. 122 (1975) p. 276.
- [10] T. Duffar, P. Boiton, P. Dusserre, J. Abadie, “*Crucible de-wetting during Bridgman growth of semiconductors in microgravity II.Smooth crucibles*” J. Crystal Growth 179 (1997) p. 397.
- [11] T. Duffar, P. Dusserre, F. Picca, S. Lacroix, N.Giacometti, “*Bridgman growth without crucible contact using the dewetting phenomenon*” J. Crystal Growth 211 (2000) p. 434.
- [12] M. Fiederle, T. Duffar, J.P. Garandet, V. Babentsov, A. Fauler, K.W. Benz, P. Dusserre, V. Corregidor, E. Dieguez, P. Delaye, G. Roosen, V. Chevrier, J.C. Launay, “*Dewetted growth and characterization of high-resistivity CdTe*” J. Crystal Growth 267 (2004) p. 429.
- [13] K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda, O. Oda, “*Recent developments in II–VI substrates*” J. Crystal Growth 197 (1999) p. 413.
- [14] M. Fiederle, communication personnelle.
- [15] P. Rudolph, “*Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe*” Prog. Crystal Growth and Charact. 29 (1994) p. 275.

- [16] D.J. Larson Jr., J.I.D. Alexander, D. Gillies, F.M. Carlson, J. Wu and D. Black, “*Orbital processing of high-quality CdTe compound semiconductors*”, Proc. Joint Launch + One Year Science Review of USML-1 and USMP-1 with the Microgravity Measurement Group N. Ramachandran, D.O. Frazier, S.L. Lehoczky, C.R. Baugher (eds.) Huntsville NASA Conf. Publ. 1 (1993) p. 129.
- [17] H. Chung, B. Raghathamachar, J. Wu, M. Dudley, D.J. Larson Jr., D.C. Gillies, “*Characterization of growth defects in CdZnTe single crystals by synchrotron white beam x-ray topography*” Mat. Res. Soc. Symp. Proc Materials Research Society 378 (1995) p. 41.
- [18] D.J. Larson Jr., M. Dudley, J.I.D. Alexander, F.M. Carlson, D. Gillies, D. DiMarzio, “*Experiment I. Orbital processing of high-quality Zn-alloyed CdTe compound semiconductors*”, Microgravity Research Division Program Tasks and Bibliography for FY 1997, NASA TM-206655545 (1998) p. 176.
- [19] M. Dudley, R.J. Matyi “*Combined Synchrotron white beam x-ray topography and high resolution triple axis x-ray diffraction characterization and analysis of crystals grown in microgravity and ground-based environments*” NASA Conference Publication 3342, Huntsville 10-11 June 1996 p. 187.
- [20] D.J. Larson Jr., “*Orbital processing of high-quality Zn-alloyed CdTe compound semiconductors*” NASA Conference Publication 3342, Huntsville 10-11 June 1996 p. 337.
- [21] D.J. Larson Jr., M. Dudley, H. Chung, B. Raghathamachar, “*Characterization of Zn-alloyed CdTe compound semiconductors processed in microgravity on USML-1 and USML-2*” Adv. Space Res. vol.22 No 8 (1998) p.1179.
- [22] B. Raghathamachar, H. Chung, M. Dudley, D.J. Larson Jr., “*Synchrotron White Beam X-Ray topography studies of structural defects in microgravity –grown CdZnTe single crystals*” edited by JCPDS (1999).
- [23] T. Duffar, N. Chevalier, P. Dusserre, J-P. Garandet, “*Dewetted application to CdTe single crystal growth on earth*” J. Crystal Growth 261 (2004) p. 590.
- [24] M. Schweizer, S.D. Cobb, M.P. Volz, J. Szoke, F.R. Szofran, “*Defect density characterization of detached-grown germanium crystals*” J. Crystal Growth 235 (2002) p. 161.
- [25] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet, “*Wettability at High Temperatures*” Pergamon Materials Series, vol.3, Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [26] J.W. Gibbs, “*The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*”, Dover Publications, New York, 1961.
- [27] R. Shuttleworth, G.L. Bailey, Discus. Faraday Soc. 3 (1948) p. 16.
- [28] T. Young, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. 94 (1805) p. 65.
- [29] C.S. Smith, Trans. AIME 175 (1948) p. 15.

- [30] H. Wenzl, A. Fattah, W. Huelhoff, “*Measurements of the contact angle between melt and crystal during Czochralski growth of copper*” J. Crystal Growth 36 (1976) p. 319.
- [31] G.A. Satunkin, “*Determination of growth angles, wetting angles, interfacial tensions and capillary constant values of melts*” J. Crystal Growth 255 (2003) p. 170.
- [32] U. König, W. Keck, A. Kriks, “*Contact angles in the liquid phase epitaxy of InP, GaInAs and GaInAsP*” J. Crystal Growth 68 (1984) p. 545.
- [33] A. Cröll, Th. Kaiser, M. Schweizer, A.N. Danilewsky, S. Lauer, A. Tegetmeier, K.W. Benz, “*Floating-zone and floating-solution-zone growth of GaSb under microgravity*” J. Crystal Growth 191 (1998) p. 365.
- [34] T. Duffar, I. Harter, P. Dusserre, “*Crucible de-wetting during Bridgman growth of semiconductors in microgravity*” J. Crystal Growth 100 (1990) p. 171.
- [35] I. Harter, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1990).
- [36] I. Harter, P. Dusserre, T. Duffar, J.Ph. Nabot, N. Eustathopoulos, “*Wetting of III-V melts on crucible materials*” J. Crystal Growth 131 (1993) p. 157.
- [37] W.R. Wilcox, L.L. Regel, “*Detached solidification in Microgravity – A Review*” Microgravity Sci. Technol. XI/4 (1998) p. 152.
- [38] T. Duffar, “*Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and optoelectronics materials*” édité par P. Capper, John Wiley&Sons, chap.17 2005 p. 477.
- [39] N. Duhanian, C. Martin, J. Abadie, M. Chaudet, E. Dieguez, T. Duffar, “*Chemical segregation and crystal crucible interaction during the growth of Ga_{0.8}In_{0.2}Sb in space*” Microgravity Sci. Technol. XI/4 (1997) p. 187.
- [40] A. Ostrogorsky, T. Duffar, observation des échantillons SUBSA en avril 2002, publication en attente.
- [41] K.A. Jackson, “*On the theory of crystal growth: Growth of small crystals using periodic boundary conditions*” J. Crystal Growth 3/4 (1968) p. 507.
- [42] T. Duffar, J. Abadie, “*Wetting of InSb melts on crucibles in weightlessness – Results of the TEXUS 32/TEM 01-4 Experiment*” Int. J. Microgravity Sci. Technol. IX (1) (1996) p. 35.
- [43] T. Duffar, P. Dusserre, J. Abadie, “*Crucible-semiconductor interactions during crystal growth from the melt in space*” Adv. Space. Res 16 (1995) p. 199.
- [44] T. Duffar, P. Dusserre, N. Giacometti, M. Fiederle, J.C. Launay, E. Dieguez, G. Roosen, “*Dewetted growth and characterization of high-resistivity CdTe*” Acta Astronautica 48 (2001) p. 157.
- [45] F.R. Szofran, “*Magnetic Damping of solid solution semiconductor melt*”, Proceedings of NASA μ g Mat. Sci. Conf. June 10th-11th 1996, Huntsville.

- [46] P. Dold, F.R. Szofran, K.W. Benz, “*Detached growth of gallium doped germanium*” J. Crystal Growth 234 (2002) p.91.
- [47] M.P. Volz, M. Schweizer, N. Kaiser, S.D. Cobb, L. Vujisic, S. Motakef, F.R. Szofran, “*Bridgman growth of detached GeSi crystals*” J. Crystal Growth 237-239 (2002) p. 1844.
- [48] M. Schweizer, M.P. Volz, S.D. Cobb, L. Vujisic, S. Motakef, J. Szoke, F.R. Szofran, “*Stability of detached-grown germanium single crystals*” J. Crystal Growth 237-239 (2002) p. 2107.
- [49] O. Pätzold, K. Jenkner, S. Scholz, A. Cröll, “*Detached growth of 2-in germanium crystals*” J. Crystal Growth, 277 (2005) p. 37.
- [50] E. Balikci, A. Deal, R. Abbaschian, “*Detached crystal growth from melt by the axial heat processing technique*” J. Crystal Growth 271 (2004) p. 37.
- [51] W. Palosz, M.P. Volz, S. Cobb, S. Motakef, F.R. Szofran, “*Detached growth of germanium by directional solidification*” J. Crystal Growth 277 (2005) p. 124.
- [52] T. Duffar, P. Dusserre, N. Giacometti, “*Growth of GaSb single crystal by an improved dewetting process*” J. Crystal Growth 223 (2001) p.69.
- [53] J. Wang, L.L. Regel, W.R. Wilcox, “*Detached solidification of InSb on Earth*” J. Crystal Growth 260 (2004) p. 590.
- [54] Y. Wang, L.L. Regel, W.R. Wilcox, “*Can propagation of gas bubbles lead to detached solidification? Experiments on Freezing of Water*” Cryst. Growth & Des. 2 (2002) p. 453.
- [55] T. Duffar, P. Dusserre, N. Giacometti, “*Crystal growth apparatus and method*” PCT Int. Appl. (2001), 17 pp WO 0168956.
- [56] V.S. Zemskov, M.R. Raukhan, I.V. Barmin, A.S. Senchenkov, I.L. Shul’pina, L.M. Sorokin, “*Special features of solidification of alloyed single crystals of indium antimonide in zero gravity conditions*” Fiz. Khim. Obrab. Mater. 17 (1983) p. 56.
- [57] W.R. Wilcox, L.L. Regel, “*Detached solidification*” Microgravity Sci. Technol. VIII/1 (1995) p. 56.
- [58] D.I. Popov, L.L. Regel, W.R. Wilcox, “*Detached solidification.1.Steady-state Results at Zero Gravity*” J. Mater. Synth. & Proc. 5 (1997) p. 283.
- [59] Y. Wang, L.L. Regel, W.R. Wilcox, “*Influence of contact angle, growth angle and melt surface tension on detached solidification of InSb*” J. Crystal Growth 209 (2000) p. 175.
- [60] D.I. Popov, L.L. Regel, W.R. Wilcox, “*Detached solidification.3.Influence of Acceleration and Heat Transfer*” J. Mater. Synth. & Proc. 5 (1997) p. 313.
- [61] Y. Wang, L.L. Regel, W.R. Wilcox, “*Steady-state detached solidification of water at zero gravity*” J. Crystal Growth 226 (2001) p. 430.

- [62] Y. Wang, L.L. Regel, W.R. Wilcox, “*Approximate material-balance solution to the moving meniscus model of detached solidification*” J. Crystal Growth 243 (2002) p. 546.
- [63] V.A. Tatarchenko, “*Shaped Crystal Growth*” Fluid Mechanics and Appli. Vol 20 Kluwer, Dordrecht, 1993.
- [64] L. Bizet, T. Duffar, “*Contribution to the stability analysis of the dewetted Bridgman growth under microgravity conditions*” Cryst. Res. Technol. 39 (2004) p. 491.
- [65] D.I. Popov, L.L. Regel, W.R. Wilcox, “*Detached solidification. 2. Stability*” J. Mater. Synth. & Proc. 5 (1997) p. 299.
- [66] E. Buhrig, G. Schwichtenberg, O. Pätzold, “*Growth of Zn-doped germanium under microgravity*” Cryst. Res. Technol. 35 (2000) p. 911.
- [67] O. Pätzold, B. Fischer, A. Cröll, “*Melt flow and species transport in μ g-Gradient-Freeze growth of germanium*” Cryst. Res. Technol. 37 (2002) p. 1058.
- [68] L.L. Regel, N.T. Nghi, “*On basic results of the joint Soviet-Vietnamese programme HALONG on space semiconductor technology*” Acta Astronautica 11 (1984) p. 155.
- [69] J.F. Yee, M-C. Lin, K. Sarma, W.R. Wilcox, “*The influence of gravity on crystal defect formation in InSb-GaSb alloys*” J. Crystal Growth 30 (1975) p. 185.
- [70] J.F. Yee, S. Sen, K. Samra, M-C. Lin, W.R. Wilcox, “*Directional solidification of InSb-GaSb alloys*”, Skylab Results, NASA M74-5, N74-29900, 1 (1974) p. 301.
- [71] V.S. Zemskov, V.N. Kubasov, I.N. Belokurova, A.N. Titkov, I.L. Shulpina, V.I. Safarov, N.B. Guseva, “*Germanium-Silicon solid solutions – Experiment MA-150*”, Appollo-Soyuz Test Project (ASTP), NASA Report TM-X-73360, MSFC, Section IX (1977).
- [72] F. König, “*Zone melting of $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ Crystals under microgravity*” Cryst.Res.Technol. 33 (1998) p. 219.
- [73] M.L. Kaforey, J.M. Bly, D.H. Matthiesen, “*Void formation in gallium arsenide crystals grown in microgravity*” J. Crystal Growth 174 (1997) p. 112.
- [74] K. Kinoshita, T. Yamada, “ *$Pb_{1-x}Sn_xTe$ crystal growth in space*” J. Crystal Growth 147 (1995) p. 91.
- [75] S. Fujiwara, T. Araki, M. Tatsumi, M. Irikura, K. Matsumoto, S. Murai, T. Shirakawa, “*The effect of gravity on crystal growth of InGaAs by the Bridgman method*” J. Crystal Growth 167 (1996) p. 357.
- [76] N. Chen, X. Zhong, L. Lin, X. Xie, M. Zhang, “*Semi-insulating GaAs grown in outer space*” Mat. Sci. and Eng. B75 (2000) p. 134.
- [77] J.T. Yue, F.W. Voltmer, “*Influence of gravity-free solidification on solute microsegregation*” J. Crystal Growth 29 (1975) p. 329.

- [78] C-H. Su, Y-G. Sha, S.L. Lehoczky, F.R. Szofran, D.C. Gillies, R.N. Scripa, S.D. Cobb, J.C. Wang, “*Crystal growth of HgZnTe alloy by directional solidification in low gravity environment*” J. Crystal Growth 234 (2002) p. 487.
- [79] T. Nishinaga, P. Ge, C. Huo, J. He, T. Nakamura, “*Melt growth of striation and etch pit free GaSb under microgravity*” J. Crystal Growth 174 (1997) p. 96.
- [80] D.C. Gillies, S.L. Lehoczky, F.R. Szofran, D.A. Watring, H.A. Alexander, G.A. Jerman, “*Effect of residual accelerations during microgravity directional solidification of mercury cadmium telluride on the USMP-2 mission*” J. Crystal Growth 174 (1997) p. 101.
- [81] P. Pouchot, Rapport de stage de maîtrise de sciences physiques, Université Joseph Fourier, 1997.
- [82] A. Mitric, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2006).
- [83] P. Boiton, Thèse de doctorat, Université Montpellier II (1996).
- [84] A. Mitric, V. Corregidor, L.C. Alves, A. Amariei, C. Diaz-Guerra, J. Piqueras, « *Synthesis and characterisation of GaSb and GaInSb feed materials* » J. Crystal Growth 275 (2005) e601.
- [85] **L. Sylla**, J.P. Paulin, G. Vian, C. Garnier, T. Duffar, “*Effect of residual impurities on the dewetting of antimonide melts in fused silica crucibles in the case of bulk crystal growth*” accepté à Mat. Sci. Eng. A.
- [86] M.V. Mezhenyi, V.B. Osvenskii et A.G. Mil’vidskaya, Sov. Phys. Crystallorg., 35 (1990) p. 695.
- [87] J.P. Garandet, T. Duffar, J.J. Favier, « *Vertical Gradient Freeze growth and characterisation of high quality GaSb single crystal* » J. Crystal Growth 96 (1989) p.888.
- [88] St. Balint, L. Braescu, **L. Sylla**, S. Epure, T. Duffar, “*Dependence of the meniscus shape on the pressure difference in the dewetted Bridgman process*” soumis et accepté à J. Crystal Growth.
- [89] F. Bartels, W. Mönch, “*Oxidation mechanism of III-V semiconductors*”, Vacuum 41 (1990) p. 667.
- [90] N. Eustathopoulos, B. Drevet, “*Determination of the nature of metal-oxide interfacial interactions from sessile drop method*” Mat. Sci. Eng. A 249 (1998) p. 176.
- [91] D. Chatain, I. Rivollet, N. Eustathopoulos, “*Adhésion thermodynamique dans les systèmes non-réactifs métal liquide-alumine*” J. Chim. Phys. 83 (1986) p. 561.
- [92] R. Sangiorgi, M.L. Muolo, D. Chatain, N. Eustathopoulos, “*Wettability and work of adhesion of nonreactive liquid metals on silica*” J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) p. 742.
- [93] N. Eustathopoulos, B. Drevet, M.L. Muolo, “*The oxygen-wetting transition in metal/oxide systems*” Mat. Sci. Eng. A 300 (2001) p. 34.

- [94] W. Palosz, “*Residual gas in closed systems – I: development of gas in fused silica ampoules*” J. Crystal Growth 267 (2004) p. 475.
- [95] W. Palosz, “*Residual gas in closed systems – II: generation and reduction of the gas from the source materials*” J. Crystal Growth 267 (2004) p. 484.
- [96] O. Kubaschewski, G.B. Alcock, “*Metalurgical Thermochemistry*”, 5th ed., Pergamon (1979).
- [97] L.B. Pankratz, “*Thermodynamic properties of Elements and Oxides*”, US Government Printing Office, Washington, DC (1982).
- [98] C. Colinet, « *Thermodynamique des équilibres de phases* », ISBN 2-9504481-1-9.
- [99] D. Chatterji, R.W. Vest, « *Thermodynamic properties of the system indium-oxygen* » J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972) p. 575.
- [100] C.J. Frash, C.D. Thurmond, J. Phys. Chem. 66 (1962) p. 877.
- [101] C.B. Alcock, K.T. Jacob, “*Solubility and activity of oxygen in liquid gallium and gallium-copper alloys*” J. Less-Common Met. 53 (1977) p. 211.
- [102] S. Otsuka, Z. Kozuka, “*Activities of oxygen in liquid lead and antimony from electrochemical measurements*” Met. Trans. B 10B (1979) p. 565.
- [103] S. Otsuka, Z. Kozuka, “*Activities of oxygen in liquid thallium and indium from electrochemical measurements*” Met. Trans. B 11B (1980) p. 119.
- [104] S. Otsuka, T. Sano, Z. Kozuka, Met. Trans. B, “*Further study on the activities of oxygen in liquid Pb and Sb by a modified coulometric titration method*” Met. Trans. B 12B (1981) p. 616.
- [105] S. Otsuka, Z. Kozuka, “*Activities of oxygen in liquid In-Sb alloys*” Met. Trans. B vol. 12B (1981) p. 455.
- [106] T.L. Ngai, R. Schmid-Fetzer, “*Activity of oxygen in liquid Ga-In-Sb alloys*” Z. Metallkunde 82 (1991) p. 289.
- [107] J. Wypartowicz, K. Fitzner, “*Activity of oxygen in dilute solutions of arsenic in liquid gallium*” J. of Less Common Met. 138 (1988) p. 289.
- [108] C. Wagner, Acta Metall. 21 (1973) p. 1297.
- [109] K.T. Jacob, P.M. Mathew, “*Solubility and activity of oxygen in liquid antimony*” Z. Metallkunde 70 (1979) p. 366.
- [110] A.R. Miedema, F.R. de Boer, R. Boom, J.W.F. Dorleijn, Calphad 1 (1977) p. 353.

- [111] M. Tmar, A. Pasturel, C. Colinet, “*Thermodynamics of (Silicon + Indium) and (Silicium + Gallium). Calorimetric determination of the partial molar enthalpy at infinite dilution of Si in indium and gallium*” J. Chem. Thermodyn. 15 (1983) p. 1037.
- [112] P.H. Keck, J. Broder, “*The solubility of silicon and germanium in gallium and indium*” Phy. Rev. 90 (1953) p. 521.
- [113] T. Tanaka, N.A. Gocken, D. Neuschüty, P.J. Spencer, Z.I. Morita, Steel Res., 62 (1991) p. 385.
- [114] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton and S. Petersen, “*FactSage Thermochemical Software and Databases*” Calphad 26(2002) p.189.
- [115] V.I. Kashin, A.M. Katsnelson, A.S. Krylov, “*A model of quasi-ideal associated solutions to describe thermodynamics of binary melts*” Z. Metallkunde 81 (1990) p. 516.
- [116] R.C. Sharma, T.L. Ngai, Y.A. Chang, “*Thermodynamic analysis and phase equilibria calculations for the In-Sb and Ga-Sb systems*” J. of Electronics Mat. 16 (1987) p. 307.
- [117] A.K. Kota, G. Anand, S. Ramakrishnan, L.L. Regel, W.R. Wilcox, “*Influence of oxygen, hydrogen, helium, argon and vacuum on the surface behavior of molten InSb, other semiconductors, and metals on silica*” J. Crystal Growth 290 (2006) p. 319.
- [118] Communication personnelle de V. Zemskov à T. Duffar, juillet 2007.
- [119] R. Shetty, R. Balasubramanian, W.R. Wilcox, “*Surface tension and contact angle of molten semiconductor compounds. I.Cadmium telluride*” J. Crystal Growth 100 (1990) p. 51.
- [120] R. Shetty, W.R. Wilcox, L.L. Regel, “*Influence of ampoule coatings on cadmium telluride solidification*” J. Crystal Growth 153 (1995) p. 103.
- [121] A. Katty, P. Dusserre, R. Triboulet, T. Duffar, « *Surface tension of II-VI compounds and contact angle on glassy carbon* » J. Crystal Growth 118 (1992) p. 470.
- [122] **L. Sylla**, T. Duffar, “*Numerical simulation of temperature and pressure fields in CdTe growth experiment in the Material Science Laboratory (MSL) onboard the International Space Station in relation to dewetting*” J. Crystal Growth 303 (2007) p. 187.
- [123] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, “*Binary alloy phase diagrams*” vol.1 et 2.

ANNEXE I

A-I. Tableaux de synthèse des expériences de démouillage au sol dans la littérature

Table of dewetted crystal growth experiments on the ground for Ge and Ge-rich alloys:

Feed material Seed crystal	Crucible Fill atmosphere	Crystal and feed dimensions	Method and growth rate Thermal conditions	Furnace	Results: dewetted length (l), gap thickness (e) and surface morphology	Crystallinity and relevant observations	Authors and references
▪ Ge:Ga			▪ Vertical Bridgman (VB).	Monoellipsoid mirror furnace Bulb moved toward the ellipse center.	▪ $l=27$ mm ; $e=30$ μm . ▪ Separated narrow ridges in contact with wall (~ 10 μm wide).	▪ Dewetting obtained with 0T. ▪ Rapid motion of particles on the top and wave-like motion of free surface during growth (3T).	F.R. Szofran <i>et al.</i> [45].
▪ Ge:Ga 8.2×10^{18} at/cm ³ (111) Ge	▪ Silica-glass ampoule. ▪ 600 mbar Ar.	▪ $\varnothing=9$ mm ▪ $L=41$ mm	▪ VB. ▪ 0.5 mm/min ▪ $G \sim 100$ K/cm	Monoellipsoid mirror furnace Bulb moved 2 mm out of focus	▪ after 7 mm attached growth $l=27$ mm $10 \leq e < 80$ μm . ▪ Small bridges in contact with wall (tens of micrometers in width and hundreds in length).	▪ No influence of dewetting on axial macrosegregation. ▪ Etch Pit Density (EPD) in dewetted area is 10 times lower compared to attached areas.	P. Dold <i>et al.</i> [46].
▪ Ge:Ga $\approx 8 \times 10^{18}$ at/cm ³ (111) Ge	▪ Closed-bottom and open pBN sealed in silica glass ampoule. ▪ Ar containing 2% H ₂ or vacuum.	▪ $L=45$ to 60 mm ▪ $L_{\text{seed}} \sim 20$ mm ▪ $\varnothing_{\text{seed}}=12$ mm	▪ VB translation-free ▪ 5 mm/h ▪ $G=20$ to 25 K/cm	Universal Multizone Crystallizator (UMC)	▪ $e \sim 10$ μm ▪ Small isolated islands 200 μm grew attached to the wall. ▪ Attached growth for open- bottom ampoules	▪ No influence of dewetting on axial macrosegregation. ▪ EPD is reduced by more than two orders of magnitude in dewetted areas.	M. Schweizer <i>et al.</i> [24].
▪ Ge _{1-x} Si _x ($0 < x < 12$) Ge	▪ Closed-bottom and open pBN sealed in silica glass ampoule. ▪ 600 mbar Ar containing 2% H ₂ .	▪ $\varnothing=12$ mm ▪ $L=65$ to 80 mm ▪ $L_{\text{seed}} \sim 20$ mm	▪ VB with pressure difference (ΔP) controlled by decreasing T above the melt. ▪ 0.2 and 0.3 $\mu\text{m/s}$ ▪ $G \sim 35$ K/cm	Resistively heated furnace with seven zone heaters	▪ One sample is considered completely dewetted ($l \sim 70$ μm). ▪ Shininess and partial roughness of dewetted surface. ▪ A few areas (< 1 mm ²) with attachment. ▪ Dewetting occurs at the end of growth for open-bottom ampoules.	▪ Effectiveness of ΔP control. ▪ All dewetted or partially dewetted crystals slid out of the pBN ampoules.	M. P. Volz <i>et al.</i> [47].

Table of dewetted crystal growth experiments on the ground for Ge and Ge-rich alloys (continued):

Feed material Seed crystal	Crucible Fill atmosphere	Crystal and feed dimensions	Method and growth rate Thermal conditions	Furnace	Results: dewetted length (l), gap thickness (e) and surface morphology	Crystallinity and relevant observations	Authors and references
▪ (111) Ge	▪ Closed and open-bottom pBN containers sealed in silica glass ampoule.	▪ $\varnothing=12$ mm ▪ L=45 to 60 mm ▪ $L_{\text{seed}} \sim 20$ mm	▪ Translating. ▪ 5 mm/h ▪ G=30 K/cm	Seven zone vacuum (VF)	▪ a few $\mu\text{m} < e < 50 \mu\text{m}$. ▪ Observation of e fluctuations on one completely dewetted ingot. ▪ Strong surface striations.	▪ Axial spacing of striations and their amplitude increase along the dewetted part: 0.4 mm up to 3 mm and from 1-2 μm to 7-8 μm respectively.	M. Schweizer <i>et al.</i> [48].
▪ (111) Ge:Ga $\approx 7 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$	▪ Ar containing 2% H ₂ or vacuum (2×10^{-6} mbar).		▪ Translating-free ▪ 5 mm/h ▪ G=20 K/cm	24-zone UMC	▪ a few $\mu\text{m} < e < 50 \mu\text{m}$. ▪ Dewetted regions up to 100-200 μm on attached-grown crystals in open-bottom pBN tubes.		
▪ Polycrystalline Ge:Ga 10^{18} cm^{-3} Undoped $\langle 111 \rangle$ Ge	▪ Open-top pBN crucibles sealed in silica ampoule. ▪ Conical geometry transition from round seed to cylindrical feed. ▪ Ar : $3 \cdot 10^4$ Pa and $1 \cdot 10^4$ Pa.	▪ $\varnothing=2$ in ▪ L=45 to 60 mm	▪ VGF. Three different temperature profiles to obtain small positive ΔP values. ▪ 2.8 mm/h ▪ G?	Seven heater	▪ Slight overpressure in the gap (T_{top} decreased): Partial dewetting on the seed. Oval-shaped areas caused by formation of bubbles. Almost the whole conical part grew dewetted. Large dewetted areas of several cm^2 in the cylindrical part with $e \sim 10\text{-}80 \mu\text{m}$ separated by elevated islands. ▪ Initial $\Delta P \geq P_{\text{hyd}}$ (T_{bottom} increased): dewetting occurs on seed with e of up to 300 μm . Gap vanishing after a few mm.	▪ s/l interface deflection is lower in case of dewetted growth leading to a decrease of thermal shear stress. ▪ Dewetting is unstable in the region of changing crystal shape.	O. Pätzold <i>et al.</i> [49].

Table of dewetted crystal growth experiments on the ground for Ge and Ge-rich alloys (continued):

Feed material Seed crystal	Crucible Fill atmosphere	Crystal and feed dimensions	Method and growth rate Thermal conditions	Furnace	Results: dewetted length (l), gap thickness (e) and surface morphology	Crystallinity and relevant observations	Authors and references
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ge:Sb up to $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Porous graphite with treated surfaces: turned, polished and oxidized. ▪ Flowing Ar: slow and fast rates (0.095 and 1.90 l/min). ▪ 1.35 atm Ar pressure. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\varnothing=38.1 \text{ mm}$ ▪ $L=58 \text{ mm}$ ▪ Two seed geometries: $5 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$ prismatic and cylindrical with the same \varnothing than crystal. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ VB modified: Use of a baffle-heater to supply heat axially over the growth interface (AHP). ▪ 3 to 20 mm/h ▪ $G=?$ 	Three heating zones. Axial Heat Processing technique (AHP).	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Conical geometry: all crystals grew attached. ▪ Cylindrical: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Fast Ar flow rates: all crystals grew attached. ▪ Slow flow rates and Ar pressure: complete detached growth whenever GeO_2 film is formed on Ge melt. Gap size is constant. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\Delta P=0$ because of graphite porosity. ▪ GeO_2 film is off-white and deposited inside crucibles. ▪ Higher growth velocity lead to detached growth (narrower gap). ▪ Melt/crucible interaction: formation of Ge-C mechanical bonding on roughened graphite surfaces for attached growth. 	E. Balıkcı <i>et al.</i> [50].
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Single crystal Ge:Ga 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Smooth or sand-blasted silica: uncoated, graphite or BN coated. ▪ pBN tube fitted inside silica. ▪ Annealed at $800\text{-}900^\circ\text{C}$ under dynamic vacuum. ▪ Backfilled with $\sim 100 \text{ mbar}$ of (4% H_2 and 96% Ar). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\varnothing=12 \text{ mm}$ ▪ $L=75 \text{ mm}$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ VB. Use of two chambers separated by melt height. Outer chamber connected to a ΔP gauge and a vacuum/backfilling gas system. Inner (crucible) to ΔP and absolute pressure gauge. ▪ 5 mm/h (solidification rate 7.5 mm/h) ▪ $G=15^\circ\text{C/cm}$ at 950°C 	Two heating zones with active control pressure.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Silica: occasionally partly dewetted for $\Delta P=$ a negative few to $\sim 0 \text{ mbar}$ with $e=0$ up to $60 \mu\text{m}$. ▪ Graphitized: attached for $\Delta P \sim 0\text{-}30 \text{ mbar}$ and $e=0$. ▪ BN coating: attached for $\Delta P \sim 0$ to 45 mbar and $e=0$. ▪ pBN: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Attached for $\Delta P < -(40 \text{ to } 50) \text{ mbar}$ and $e=0$. ▪ Dewetted for $\Delta P < -(30 \text{ to } 40)$ to a few mbar and e up to $15 \mu\text{m}$. ▪ Mostly dewetted for $\Delta P < -(15 \text{ to } 1) \text{ mbar}$ and $e=0$ to $10\text{-}60 \mu\text{m}$. ▪ Smooth and shiny surface with presence of microfacets for dewetted portions. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dewetting is successful in a wide range of negative ΔP with pBN crucibles. ▪ Melt run-down is observed at the growth beginning in ampoules with $\theta+\alpha < 180^\circ$ and initial e comprised between 60 and $100 \mu\text{m}$. ▪ Dewetted growth is possible with an appropriate growth procedure for BN-coated silica crucibles. ▪ BN coating is not optimized ▪ Good agreement between experimental results and stability analysis based on Duffar <i>et al.</i> model. 	W. Palosz <i>et al.</i> [51].

Table of dewetted crystal growth experiments on the ground for antimonides (InSb, GaSb):

Feed material Seed crystal	Crucible Fill atmosphere	Crystal and feed dimensions	Method and growth rate Thermal conditions	Furnace	Results: dewetted length (l), gap thickness (e) and surface morphology	Crystallinity and relevant observations	Authors and references
▪ InSb	▪ Silica	▪ $\varnothing=14$ mm	▪ Bridgman Stockbarger ▪ 8 mm/h ▪ G between 5°C/cm and about 100°C/cm	▪ Two heating zones	▪ $e=?$; $l=10$ mm ▪ Ridges and roughness	▪ Oxygen contamination has been identified.	T. Duffar <i>et al.</i> [11].
▪ GaSb Single crystal seed	▪ Pure silica ampoule filled with 10000- 30000 Pa Ar.	▪ $L=100$ mm ▪ $\varnothing=14$ mm ▪ $L_{seed}\sim 30-40$ mm	▪ VB with a third furnace heating an inert gas volume at the bottom : from 150 to 200°C ▪ 3 $\mu\text{m/s}$ ▪ 10°C/h	▪ Three heating zones with external pressure controller	▪ $e\leq 10\text{ }\mu\text{m}$; $l=40$ mm ▪ Dewetted surfaces are shiny.	▪ Neither twins nor grains were observed (single crystals). ▪ Grown crystals dislocation density is equal to the seeds one = 10^4 cm^{-2} . ▪ Grains nucleation in the case of melt run-down and air introduction.	T. Duffar <i>et al.</i> [11; 52].
▪ Polycrystalline InSb:Ga 16g containing 1 ppm C and O, and 0.1% Ga.	▪ Fused silica ▪ Coated with hexagonal BN ▪ Uncoated ▪ Filled with 10, 20, 40 or 80 kPa of Ar+10% H_2 .	▪ $\varnothing=9$ mm with conical bottom ▪ $L=4$ to 6 cm	▪ VB ▪ 5 and 10 mm/h ▪ G ~20 to 30 K/cm depending on temperature settings	▪ Two zones VB furnace. ▪ Temperature profile resulting from variations of spacing between heating wire turns	▪ Uncoated: completely attached. Surfaces are smooth and shiny with gas bubbles indentations ▪ Coated: $e=8\text{ }\mu\text{m}$, 20% of surface totally dewetted. Dull areas are dewetted with some tiny facets and steps. No bubble indentations on them. Neither small attached areas nor striations have been observed.	▪ Attached ingots partially or entirely covered with a rough brown or black surface (presumably oxide Ga_2O_3) ▪ Best results with 20 kPa of fill atm. and convex freezing interface. ▪ Freezing rates make a little difference.	J.Wang <i>et al.</i> [53].

Table of dewetted crystal growth experiments on the ground for CdTe and related compounds:

Feed material Seed crystal	Crucible Fill atmosphere	Crystal and feed dimensions	Method and growth rate Thermal conditions	Furnace	Results: dewetted length (l), gap thickness (e) and surface morphology	Crystallinity and relevant observations	Authors and references
▪ CdTe Polycrystalline	▪ Piece of pure Cd as a vapour counter-pressure to P _{hyd} of melt.	▪ Ø=14 mm ▪ L=?	▪ VB with a third furnace ▪ 1.8 to 3 mm/h ▪ 2 °C/h during 37 h	▪ Three heating zones with active control pressure	▪ Dewetting is successful in the first phase of growth process.	▪ Single crystals have been grown on polycrystalline or twinned seeds. ▪ Interface shape is convex during dewetted growth. ▪ Concave curvature initiates its interruption. ▪ Better crystallinity and high resistivity are obtained in dewetted areas. ▪ Absence of deposition on the ampoule's walls.	M. Fiederle <i>et al.</i> [12].
▪ CdTe:Ge Single crystal			▪ Idem ▪ 0.7°C/h, then 5°C/h and finally 100°C/h: 47h		▪ Non constant gap from 10 to 60 µm (maximum in the beginning). Gap disappears at 25-30 mm from the seed.		
▪ CdTe 80 g single crystal with twins			▪ 0.7 °C/h and 5°C/h : total 173h		▪ Twins and large-scale inclusions on attached areas.		

Table of dewetted crystal growth experiments on the ground for non semiconductor materials:

Feed material Seed crystal	Crucible Fill atmosphere	Crystal and feed dimensions)	Method and growth rate Thermal conditions	Furnace	Results: dewetted length (l), gap thickness (e) and surface morphology	Miscellaneous and relevant observations	Authors and references
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Water ▪ Deionized or ▪ Doubly distilled or ▪ High-pressure liquid-chromatography 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Uncoated and clean Pyrex ($\theta \sim 0^\circ$). ▪ Coated with silicone oil ($\theta \sim 80^\circ$), or ▪ Teflon ($\theta = 121^\circ$) or ▪ Teflon with powder ($\theta = 146^\circ$). ▪ All bottom sides are closed. ▪ Air or CO₂ are bubbled through the water. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\varnothing = 5, 10$ and 20 mm ▪ L = 12 cm ▪ Bottom immersed 5 to 10 cm into cold bath. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ VB apparatus ▪ From 0.4 to 100 mm/h <p>Sometimes ampoule rotated slowly up to 10 rpm</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ G ~ 0.5 °C/mm 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nichrome-wire around a silica tube and a refrigerated bath at the bottom. 	<p>3 kind of regular bubbles formed on the wall:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Isolated gas bubbles uniformly distributed along the ampoule wall. ▪ Long and narrow cylindrical gas tubes periodically formed around the periphery. Fraction of detached ~60% (air). ▪ Wider gas tubes with CO₂ saturated water at 1 atm.: detachment is ~85%. <p>Wide gas tubes with a rough nonwetting coating. 95% detachment achieved.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gas bubbles and tubes do not propagate around the periphery of the freezing interface. They grow on the ampoule wall and not in the interior. ▪ Freezing rates influences the interface shape and the convection. ▪ Slow rotation decreases the transformation of gas bubbles to tubes. 	Y. Wang <i>et al.</i> [54].

ANNEXE II

A-II. Modèle analytique basé sur l'analyse adimensionnelle du bilan des flux de gaz dans un creuset fermé (modèle ④)

Le travail le plus récent d'Y. Wang *et al.* [62] concerne l'analyse adimensionnelle du bilan des flux de gaz dans la zone spécifiée par la figure ci-dessous qui donne lieu à la croissance sans contact pour un creuset fermé. Cette étude est particulièrement intéressante et efficace pour appréhender la physique de leur modèle.

Le bilan de matière à l'état stationnaire est défini en estimant les flux molaires entrant et sortant du domaine et en fixant le flux molaire net égal à zéro. Le flux molaire de gaz entrant dans le liquide à une hauteur L , N_L , doit être égal à la somme de celui sortant dans l'espacement, N_G , et celui sortant dans le solide en croissance N_S . Chaque flux molaire (mol/s) est le produit d'un flux volumétrique (m³/s) par une concentration molaire (mol/m³).

Les hypothèses du modèle sont les suivantes : la convection est négligée dans la phase liquide, le matériau est pur à l'exception de la présence de gaz dissous à faible concentration et la densité du liquide et du solide sont égales. La nomenclature des différents paramètres physiques et sans dimensions ainsi que leur valeur sont données dans la référence [62].

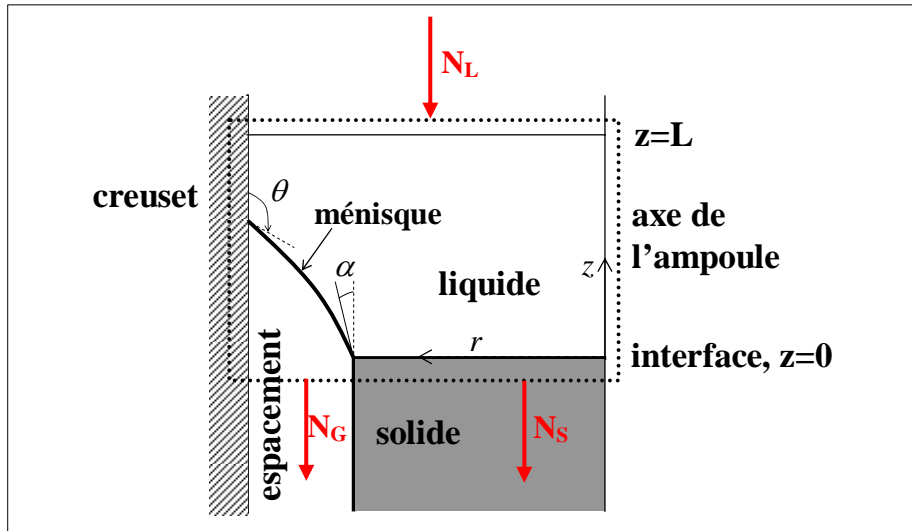


Figure A-II-1. Schéma du modèle "detached solidification". L'encadré en pointillé définit la surface cylindrique où le bilan des flux de gaz est appliqué. D'après Y. Wang *et al.* [62].

A-II-1. Estimation du flux molaire entrant N_L

Le flux volumétrique est égal au produit de la section surfacique de l'interface de solidification à la vitesse de solidification V_C . Le flux de gaz dissous à $z=L$ est égal au produit du flux volumétrique à sa concentration $C_\infty = H_m P_m$. On peut donc écrire pour un espacement nul ($e=0$) :

$$N_L^0 = \pi r_c^2 V_C C_\infty = \pi r_c^2 V_C H_m P_m$$

Avec H_m le coefficient de Henry à l'extrémité de la colonne de liquide et C_∞ la concentration de gaz loin de l'interface.

Ce flux molaire est le flux maximum entrant et sert à adimensionner les autres flux. Ainsi, pour un espacement non nul, le flux molaire entrant adimensionnel s'écrit :

$$N_L^* \equiv \frac{N_L}{N_L^0} = (1 - \varepsilon)^2$$

avec $\varepsilon \equiv e/r_c$ l'épaisseur de l'espacement adimensionnée par le rayon du creuset.

A-II-2. Estimation du flux molaire entrant dans l'espacement N_G

Les auteurs obtiennent l'expression :

$$N_G^* \equiv \frac{N_G}{N_L^0} = \chi H [\varepsilon(2 - \varepsilon) + 2\eta(1 - \varepsilon) + 2\kappa\varepsilon(1 - \varepsilon) + \Gamma\varepsilon(2 - \varepsilon)]$$

avec $\eta \equiv \sigma_{lv}(\cos\theta + \cos\alpha)/r_a P_m$ le paramètre sans dimension du ménisque, $\kappa \equiv -\sigma_{lv}\cos\theta/r_a P_m$ est le paramètre sans dimension de la surface libre à l'extrémité, $\Gamma \equiv \rho a h / P_m$ la pression hydrostatique sans dimension, $\chi \equiv 1/RT_g H_g = C_{gap}/C_g$ le rapport de la concentration de gaz dans l'espacement à celle du gaz dissout dans le liquide et adjacent au ménisque et $H \equiv H_g/H_m$ le rapport des constantes de Henry au ménisque et à l'extrémité de la colonne de liquide.

A-II-3. Estimation du flux molaire entrant dans le solide en croissance N_S

Les auteurs obtiennent l'expression du flux entrant dans le solide adimensionnel :

$$N_S^* \equiv \frac{N_S}{N_L^0} = 2kH \frac{2(\eta + \varepsilon\kappa)(1 - \varepsilon) + \varepsilon(1 + \Gamma)(2 - \varepsilon)}{\varepsilon(2 - \varepsilon)} \frac{J_1(Pe\sqrt{k(1-k)}(1 - \varepsilon))}{J_0(Pe\sqrt{k(1-k)}(1 - \varepsilon))}$$

Avec J_0 et J_1 les fonctions de Bessel de première espèce, $Pe = \frac{V_c r_a}{D}$ le nombre de Péclet et k le coefficient de partage entre la concentration de gaz entrant dans le solide et celle du gaz adjacent à l'interface dans le liquide.

A-II-4. Bilan de matière en absence de gravité

Le bilan de matière s'écrit : $N_L^* = N_G^* + N_S^*$.

Lorsque la gravité est nulle, le paramètre sans dimension Γ est nul. La Figure A-II-4-I montre l'évolution des trois flux en fonction de l'épaisseur de l'espacement adimensionnelle ε pour des valeurs de paramètres indiquées dans [62].

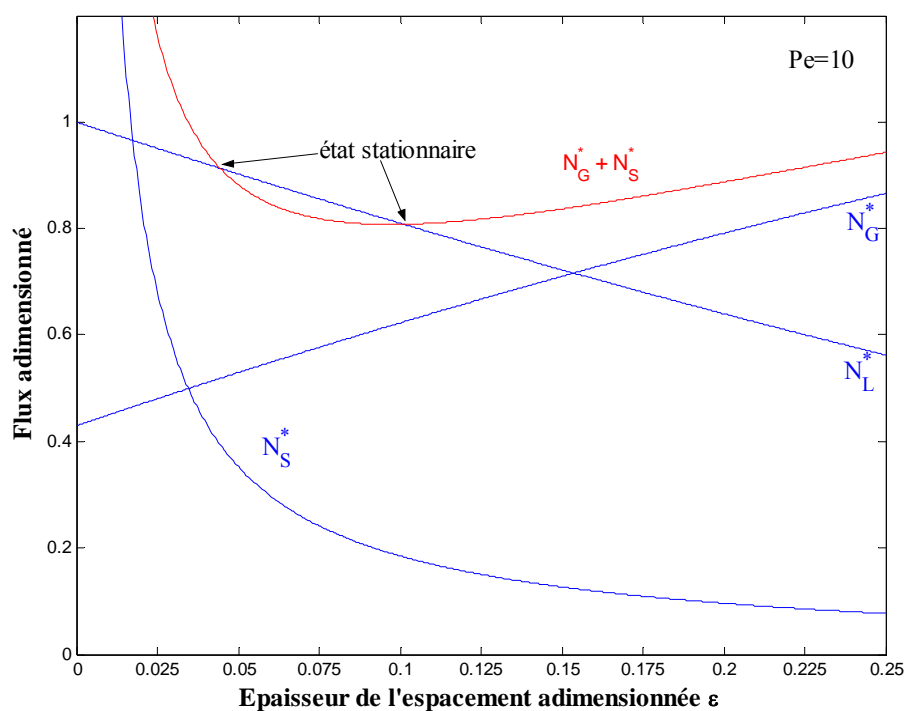


Figure A-II-4-I. Diagramme des flux de gaz adimensionnels recalculé en fonction de l'épaisseur de l'espace adimensionnelle pour une gravité nulle et un cristal d'InSb de 10 mm de diamètre ($k=0.03$, $Pe=10$, $\eta=0.2286$, $\kappa=0.1611$, $H=0.8125$, $\chi=1.157$, $I=0$). D'après le modèle d' Y. Wang *et al.* [62].

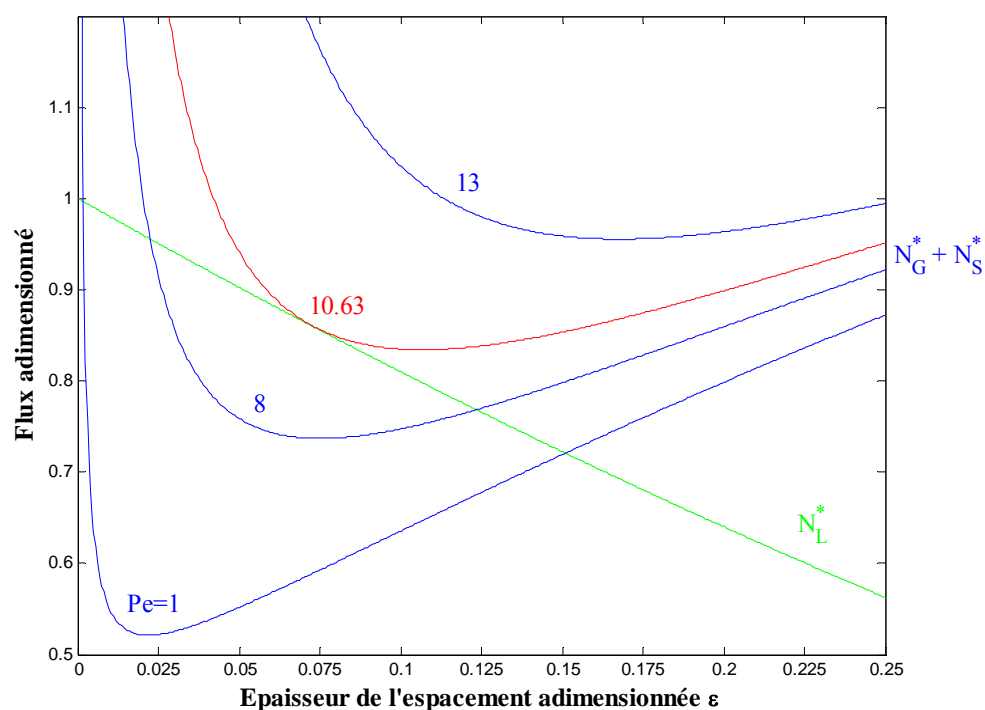


Figure A-II-4-II. Illustration de l'influence du nombre de Péclet sur l'état stationnaire de la croissance sans contact pour l'InSb sous gravité nulle. D'après le modèle d' Y. Wang *et al.* [62] mais recalculé pour un lingot de 10 mm de diamètre.

Cette figure illustre bien la physique mise en jeu dans ce modèle. Les deux points d'intersection entre la courbe rouge représentative de la somme $N_G^* + N_S^*$ et la ligne du flux

N_L^* représentent les deux valeurs d'épaisseur d'espacement possibles (similairement aux résultats obtenus numériquement avec le 'Moving Meniscus Model'). Le calcul est effectué pour un cristal d'InSb de diamètre 10 mm, les deux solutions sont environ 200 μm et 1 mm d'épaisseur

La Figure A-II-4-II montre l'existence d'un extremum pour chaque paramètre, ici la vitesse de solidification via le nombre de Péclet, au-dessus duquel l'état stationnaire est impossible. Deux valeurs d'épaisseur d'espacement sont possibles pour de faibles valeurs du Pe . Lorsque Pe augmente, la courbe $N_G^* + N_S^*$ se déplace vers le haut et les épaisseurs se rapprochent. A la valeur critique $Pe=10.63$, la courbe touche la ligne N_L^* en un point extremum.

A-II-5. Flux de gaz entrant dans le solide nul et effet de la gravité

Les auteurs ont examiné le cas où $N_S^* = 0$. L'état stationnaire est obtenu pour $N_L^* = N_G^*$, soit :

$$\varepsilon = \frac{1 + \chi H(1 + \Gamma - \eta + \kappa) - \sqrt{\chi H(1 + \Gamma) + \chi^2 H^2((1 + \Gamma)^2 + 2\kappa(1 + \Gamma) + (\eta + \kappa)^2)}}{1 + \chi H(1 + \Gamma + 2\kappa)}$$

Cette expression est solution d'une équation du second degré pour laquelle $0 < \varepsilon < 1$ et ne dépend pas de Pe . Elle suppose que tout le gaz dissout est transporté dans l'espacement.

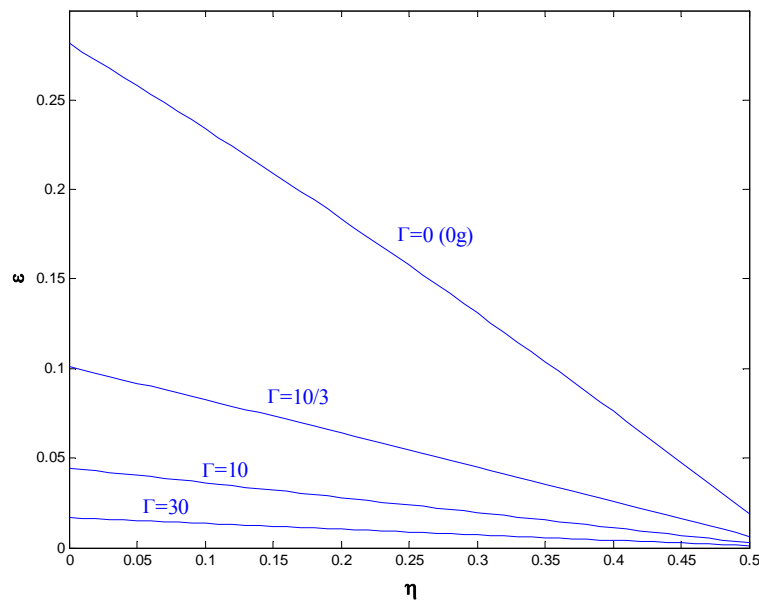


Figure A-II-5-I. Epaisseur de l'espacement adimensionnelle ε en fonction du paramètre du ménisque η pour différentes valeurs de la pression hydrostatique adimensionnelle Γ . $N_S^* = 0$. D'après Y. Wang *et al.* [62].

Les auteurs ont donc considéré à partir de ce cas l'influence des différents paramètres sans dimensions dont celui de la pression hydrostatique Γ . La figure ci-dessus montre que la valeur de ε diminue fortement avec Γ pour une somme $\theta + \alpha$ donnée. Cependant, le modèle ne prend pas en compte la convection naturelle générée par l'accélération de pesanteur en condition terrestre, qui modifie les transferts de masse en fonction de plusieurs paramètres.

Les résultats du bilan de flux ont été comparés à ceux du modèle numérique et sont très voisins pour des espacements de faible épaisseur. Au sol, plus e augmente, plus le flux de gaz est dirigé vers le centre par les mouvements convectifs internes. Ce flux de gaz, qui augmente N_s^* , est négligé dans l'approche du bilan de matière. Ainsi, pour des espacements plus larges, la différence entre les solutions numériques et analytiques s'accroît. Mais les conclusions relatives à l'influence des paramètres physiques restent sensiblement les mêmes, l'état stationnaire de la croissance sans contact est favorisée pour :

- de faibles valeurs de la vitesse de solidification et de la tension de surface liquide-vapeur,
- des angles de contact et de croissance doivent être supérieurs à une valeur critique,
- une pression des gaz résiduels au-dessus du liquide élevée mais inférieure à une valeur critique,
- une convection dirigée de l'axe vers l'extérieur et donc une interface convexe,
- une constante de Henry d'une espèce gazeuse inférieure à une valeur critique,
- des valeurs élevées des coefficients de diffusion et de la solubilité des gaz dans la phase liquide et un coefficient de ségrégation de gaz faible.

Le démouillage stable ayant été observé pour le GaSb, nous appliquons ce modèle à la solidification du GaSb. Les données concernant la solubilité des gaz (constantes de Henry) sont identiques à celles données par Y. Wang *et al.* [62]. Les valeurs du rayon du creuset et de la hauteur de liquide initiale sont celles de nos expériences ($r_c=5,5$ mm et $h=5$ cm). Soit pour : $\alpha_{GaSb}=31^\circ$, $\theta_{GaSb}=112^\circ$, $\sigma_{GaSb}=0,454$ N.m⁻¹, $\rho_{l\ GaSb}=6060$ kg.m⁻³, $H_g=0,00013$ mol.m⁻³.Pa⁻¹, $H_m=0,00013$ mol.m⁻³.Pa⁻¹, $P_m=100$ Pa, $T_g=985$ K. On obtient un espacement : $e = 64\ \mu m$.

ANNEXE III

A-III. Revue sur l'analyse de la stabilité dynamique du procédé de démouillage

L'ouvrage de V.A Tatarchenko [63] constitue l'outil de référence dans l'étude de la stabilité dynamique des procédés de croissance cristalline contrôlés par les phénomènes capillaires. Parmi ces derniers, on peut répertorier les techniques Czochralski, Verneuil et Floating-Zone présentées dans le chapitre d'introduction. L'analyse appliquée dans le cadre du démouillage est basée sur la théorie développée dans cette monographie.

A-III-1. Formulation mathématique du problème

L'étude théorique du phénomène de démouillage vise aussi à analyser la croissance du cristal sans contact avec le creuset du point de vue de la stabilité des conditions capillaires qui lui donnent forme et dimension. L'intérêt est de déterminer les conditions opératoires pour lesquelles le diamètre du cristal est stable lorsqu'il subit de faibles perturbations.

Selon V. A. Tatarchenko, pour étudier la stabilité du procédé il faut prendre en compte un nombre d'équations égal au nombre de degrés de liberté, et obtenir un cristal de section constante revient à stabiliser les n paramètres. Par exemple pour le démouillage, le problème a 1 seul degré de liberté, le rayon r , pour étudier la stabilité capillaire à l'aide de l'équation de Laplace. Deux degrés de liberté : r et la position relative du front de solidification h sont nécessaires pour prendre en compte le bilan d'énergie à l'interface.

De manière générale, on obtient ainsi un système non-linéaire de n -équations différentielles pour une série de X_i :

$$\frac{dX_i}{dt} = f_i \left(X_1, X_2, \dots, X_n, \frac{dX_1}{dt}, \frac{dX_2}{dt}, \dots, \frac{dX_n}{dt}, t, C \right); i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{A-III.1})$$

avec X_i : les différentes variables du système, $\frac{dX_i}{dt}$: leur dérivées respectives, t : le temps, et C : les paramètres contrôlables du procédé de cristallisation, les constantes thermophysiques et divers des matériaux utilisés.

Pour obtenir des cristaux de dimensions constantes, il faut définir les valeurs stationnaires des variables du système X_i^0 qui vérifient l'équation (A-III.1) telles que :

$$f_i(X_1^0, X_2^0, \dots, X_n^0, t, C) = 0 \quad (\text{A-III.2})$$

Seules ces solutions stationnaires sont réalisables physiquement. D'après Lyapunov, étudier la stabilité d'un système d'équations non-linéaires autour d'une solution stationnaire $X_1^0, X_2^0, \dots, X_n^0$ équivaut à étudier la stabilité du système d'équations linéaires suivant :

$$\frac{d}{dt}(\delta X_i) = \delta \dot{X}_i = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_k} \right)_{X_k^0} \delta X_k \quad (\text{A-III.3})$$

où $\delta X_k = X_k - X_k^0$ et $\delta X_i = X_i - X_i^0$

Ce système est simplement l'expression linéarisée de l'équation (A-III.1) autour des solutions stationnaires X_0^k .

La stabilité du système linéaire (A-III.3) est vérifiée lorsque toutes les racines S de l'équation caractéristique suivante ont leur partie réelle négative, soit :

$$\det \left(\frac{\partial f_i}{\partial X_k} - S \delta_{i,k} \right) = 0 \quad (\text{A-III.4})$$

avec $\delta_{i,k}$ le symbole de Kronecher. Si $i \neq k$, $\delta_{i,k} = 0$ et si $i = k$: $\delta_{i,k} = 1$.

Cet équilibre sera instable si l'équation (A-III.4) possède au moins une racine avec une partie réelle positive.

A-III-2. Analyse de stabilité géométrique (1 degré de liberté) du modèle ③

Dans cette première étude de stabilité, les perturbations résultant des transferts de chaleur et de masse sur la température et autres variables scalaires (pression, vitesse, ...) ne sont pas prises en compte. Seuls les effets capillaires sont supposés générer des instabilités sur la géométrie du ménisque (ou de manière équivalente sur l'épaisseur de l'espacement e) et donc sur la position du point triple avec comme solution stationnaire le rayon du cristal r_0 .

Considérons que l'angle de croissance α est constant (hypothèse majeure) et que les deux seules configurations géométriques au voisinage de la ligne triple cristal-liquide-gaz sont les courbures convexe ou concave.

Soit r_0 le rayon du cristal lorsque la croissance est stable avec $r_0 = r_c - e$ et β l'angle formé par la tangente au ménisque et l'axe du cristal.

Lorsque l'angle de croissance β a une valeur différente de α , l'épaisseur de l'espacement e subit des perturbations en fonction des variations de $(\beta - \alpha)$. Si $\beta > \alpha$, le rayon du cristal diminue (e augmente) alors que si $\beta < \alpha$, il augmente (et e diminue). Le troisième cas, qui stabilise e , correspond à l'angle de croissance α .

Etablissons en premier lieu l'équation de la vitesse relative de variation du rayon du cristal. En se référant à la Figure A-III-2-I, une perturbation modifiant la valeur de α par rapport à β , $\delta\beta = \beta - \alpha$, se traduit par une variation du rayon du cristal $\delta r = r - r_0$ ($\delta\beta$ et δr sont de signes opposés), d'où la relation :

$$\frac{d}{dt}(\delta r) = V_c \tan \delta\beta(r) \quad (\text{A-III.5})$$

avec V_c la vitesse de cristallisation.

L'analyse de stabilité se faisant au voisinage de la solution stationnaire X_0^k , les variations $\delta\beta$ sont petites. On obtient ainsi l'équation linéaire correspondante au système décrit par la relation (A-III.3) de la théorie de Lyapunov :

$$\dot{\delta r} = V \tan \delta\beta(r) \cong V_c \cdot \delta\beta(r) \quad (\text{A-III.6})$$

Cette équation est équivalente à celle décrite par Tatarchenko (A-III.1) avec une seule variable, r :

$$\frac{dr}{dt} = f(r, t, C) = \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right)_{r_0} \cdot \delta r \Leftrightarrow \frac{dr}{dt} = V_c \cdot \tan \delta\beta(r)$$

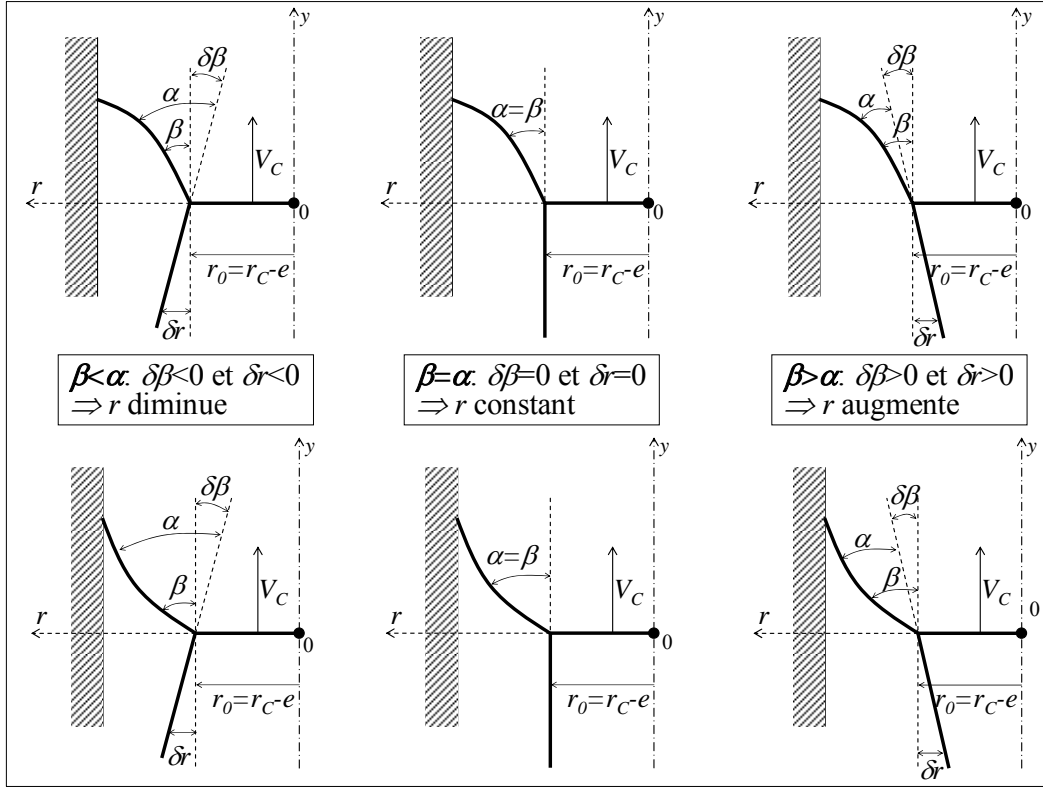


Figure A-III-2-I. Effets des perturbations de l'angle β sur la variation du rayon du cristal r_0 pour le ménisque convexe (en haut) et le ménisque concave (en bas).

Le rayon du cristal r_0 est stable si $\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{r_0} < 0$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{r_0} = V_c \cdot \left[\frac{\partial}{\partial r}(\delta\beta(r))\right]_{r_0} \cdot [1 + \tan^2(\delta\beta(r))]$$

Le critère de stabilité géométrique est donc $V_c \cdot \left(\frac{\partial \beta}{\partial r}\right)_{r_0} < 0$. (A-III.7)

Ce critère de stabilité mathématique, qui détermine la courbure du ménisque, confirme les conclusions de l'analyse de stabilité géométrique. Si l'on se réfère au repère $(0, r, y)$ de la Figure A-III-2-I, on retrouve bien les deux cas stable et instable :

- Le ménisque est concave au voisinage du point triple A : dans le sens des r croissants de la ligne cristal-liquide-gas à la ligne creuset-liquide-gas, la valeur de l'angle β diminue progressivement d'où $\left(\frac{\partial \beta}{\partial r}\right)_{r_0} < 0$ et le rayon du cristal est stable.
- Le ménisque est convexe : β augmente progressivement le long du ménisque d'où $\left(\frac{\partial \beta}{\partial r}\right)_{r_0} > 0$ et la croissance devient instable.

A-III-3. Stabilité capillaire du modèle ③

▪ En condition de micropesanteur :

Le problème capillaire a été résolu dans le cas de la géométrie de la Figure II-4-3. L'équation (A-III.8) donne la variation de l'angle β en fonction du rayon du cristal r_C et d'autres paramètres du procédé (la différence de pression P_H-P_C , tension de surface σ_{lv} , ...).

$$\left(\frac{\partial\beta}{\partial x}\right)_{x=r_C-e} = \frac{1}{2\sin\alpha} \left[\frac{2\cos\theta}{r_C} - \frac{P_H-P_C}{\sigma_{lv}} \left(1 + \frac{r_C}{(r_C-e)^2}\right) \right] \quad (\text{A-III.8})$$

On applique le critère de stabilité au repère défini dans la Figure A-III-2-I et on obtient la condition suivante :

$$\left(\frac{\partial\beta}{\partial x}\right)_{x=r_C-e} < 0 \quad (\text{A-III.9})$$

On distingue trois cas différents menant à une croissance stable du point de vue capillaire :

- Lorsque l'épaisseur du ménisque e est très faible ($r-e \approx r$), la croissance est stable si :

$$P_H - P_C > -\frac{2\sigma_{lv}\cos\theta}{r_C} \text{ qui équivaut à écrire : } P_H - P_C > P_L - P_H$$

Comme $\theta \in [\pi/2 ; \pi]$ pour tous les semiconducteurs, la stabilité est assurée pour des valeurs positives de P_H-P_C .

- Lorsque la valeur de e n'est plus négligeable, celle de P_H-P_C doit être positive et encore plus élevée à un coefficient $\left(1 + r_C^2/(r_C-e)^2\right)$ près.
- Si $P_H-P_C=0$, la croissance est intrinsèquement stable.

En établissement un lien entre ces conclusions et celles établies dans les paragraphes précédents, on peut faire les remarques suivantes :

- Dans le cas d'un creuset ouvert (P_H-P_C) en condition de microgravité, il faut que $\theta + \alpha > \pi$ pour avoir du démouillage. La condition de stabilité capillaire est satisfaite pour un ménisque concave, ce qui est nécessairement le cas.
- Dans le cas d'un creuset fermé en condition de microgravité, il faut que $P_H-P_C > 0$ afin de satisfaire la condition de stabilité capillaire. Plus l'espacement e est large, plus grande doit être la valeur P_H-P_C . En s'accordant avec les résultats expérimentaux pour lesquels $e < 200 \mu\text{m}$, il apparaît selon la Figure II-4-5 qu'il y a stabilité capillaire pour des valeurs positives très faibles de P_H-P_C comprises entre une dizaine et quelques centaines de Pascal.

▪ En présence de pesanteur terrestre :

Les résultats sont présentés dans les Figures A-III-3-1 et A-III-3-2.

Le diagramme identifie les zones pour lesquelles les valeurs de l'angle α et de P_C-P_H induisent une croissance stable par la formation d'un ménisque concave (zones A et B vertes) ou d'un ménisque concavo-convexe (similaire à un 'S' à l'envers, zone C). Les portions de zones A et B stables sont caractérisées par des valeurs de α supérieures à 70° , ce qui ne correspond pas aux valeurs réelles pendant la cristallisation. La zone C est stable pour tout $\alpha \in [0 ; \pi/2]$ avec une forme de ménisque comportant deux points d'inflexion. La zone D aboutit à la formation d'un ménisque convexe et donc d'une croissance instable. Notons que les valeurs d'espacement calculées sont supérieures à $700 \mu\text{m}$ ce qui est supérieur aux ordres

de grandeurs expérimentaux, et que le ménisque est toujours considéré comme une portion de sphère, ce qui n'est vrai qu'en micropesanteur.

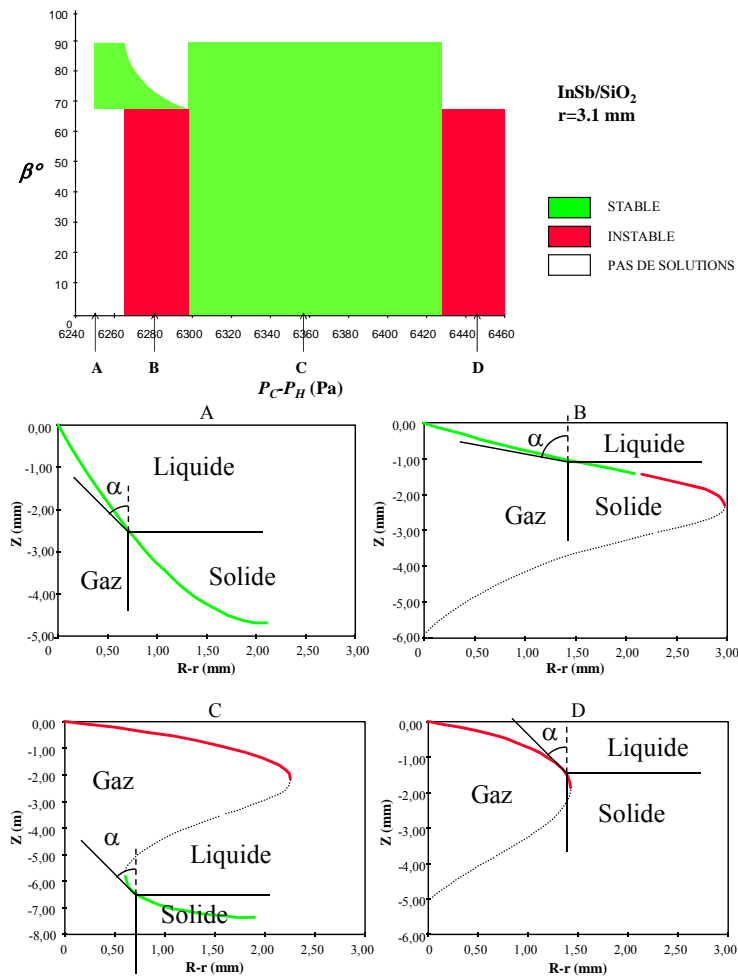


Figure A-III-3-I. Diagramme de stabilité en fonction de l'angle β pour une gamme de différence de pression $P_C - P_H$ donnée avec les formes de ménisque correspondantes aux différentes zones du diagramme A, B, C et D. Calcul effectué pour un cristal d'InSb de rayon 3,1 mm et de hauteur de liquide $H=10$ cm ($P_L=6327$ Pa). D'après Duffar et Picca [11].

A partir de la zone de stabilité C, un autre diagramme de stabilité est obtenu en fixant la valeur de β égale à α sur la Figure A-III-3-2. Ainsi, l'évolution de $P_C - P_H$ est tracée en fonction des valeurs du rayon du cristal r_C . L'évolution du point de croissance optimum, pour lequel une faible variation de différence de pression appliquée sur le ménisque n'affecte pas la constance du rayon du cristal soit ($\partial e / \partial (P_C - P_H) = 0$), est représentée par la courbe en pointillés. La pression hydrostatique P_L est de 6327 Pa pour une hauteur de 10 cm de liquide. La zone de stabilité est comprise entre 6300 et 6500 Pa environ. A l'instar des conditions en micropesanteur, la différence de pression (en valeur absolue) à appliquer sur le ménisque est donc très faible et comprise entre 0 et 200 Pa. Le point optimum correspond à une valeur de 100 Pa, gamme de pression faible

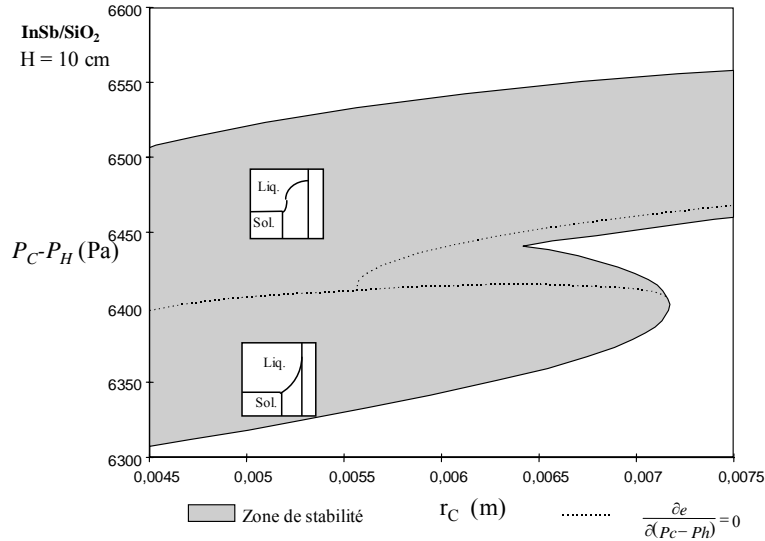


Figure A-III-3-II. Diagramme de stabilité capillaire pour la croissance d'un cristal d'InSb dans un creuset en silice. La zone grise correspond aux situations de croissance stable pour un rayon du cristal r_C et une différence de pression $P_C - P_H$ donnés ($P_L = 6327$ Pa). D'après Duffar *et al.* [11].

D'après ce modèle incluant l'étude de stabilité capillaire, il est possible d'obtenir du démouillage au sol en appliquant la différence de pression sur le ménisque à l'aide de contrôleurs ayant une précision d'au moins 1%. Cette différence de pression est très proche de la pression hydrostatique mais diffère très légèrement à cause de l'effet de courbure du ménisque.

A-III-4. Effets des perturbations en pression sur la stabilité du procédé de démouillage en micropesanteur (deux degrés de liberté) du modèle 3

Cette étude a été publiée par Duffar *et al.* [10]. La définition des critères de stabilité s'appuie également sur la méthode de V. A. Tatarchenko [63]. Dans ce problème, le système possède deux degrés de liberté que constituent le rayon et la pression. En conclusion, une variation élevée de la différence de pression $P_H - P_C$ ne déstabilise pas la croissance.

A-III-5. Effet couplé des perturbations thermiques et géométriques sur la stabilité du procédé de démouillage en micropesanteur pour un creuset ouvert du modèle 3 (2 degrés de liberté)

L'étude de stabilité faite par Bizet et Duffar [64] suit la méthode de V. A. Tatarchenko [63] et est basée sur la théorie de Lyapunov. Les auteurs ont considéré deux degrés de liberté dans cette étude : le rayon du cristal r variant de 0 au rayon du creuset r_C , et la hauteur du cristal solidifié z (de 0 à la hauteur de l'échantillon L). En suivant la procédure décrite précédemment, il faut deux équations différentielles.

$$\frac{d}{dt}(\delta z) = A_{zr} \delta r + A_{zz} \delta z \quad (\text{A-III.10})$$

$$\frac{d}{dt}(\delta r) = A_{rr}\delta r + A_{rz}\delta z \quad (\text{A-III.11})$$

avec $A_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial X_j}$

Les deux équations sont l'équation de Laplace et le bilan thermique à l'interface. Les auteurs donnent les expressions des A_{ij} et discutent les inégalités :

$$A_{rr} + A_{zz} < 0 \text{ et } A_{rr}A_{zz} - A_{rz}A_{rz} > 0 \quad (\text{A-III.12})$$

Bizet et Duffar [64] ont démontré que le système est toujours stable thermiquement et géométriquement lorsque les parois du creuset sont adiabatiques.

Lorsque la phase liquide du cristal échange de la chaleur avec l'extérieur, le système est toujours stable pendant la cristallisation d'un cristal semi-infini. Si le liquide est de dimension finie avec une température imposée à son extrémité dans la zone chaude, il existe des solutions stables qui ne sont pas toutes physiquement réalisables.

Néanmoins, cette étude ne prend pas en compte les autres perturbations du système telles que les fluctuations du vecteur de gravité résiduelle (mesurées par les « *g-jitters* »), ou les variations de pression pour un creuset fermé.

A-III-6. Analyse de stabilité dynamique du modèle numérique du modèle ④

Dans [65], Popov *et al.* appliquent le modèle numérique ④ à l'étude de la stabilité de la configuration stationnaire en prenant en compte les transferts de chaleur. A l'instar du modèle ③, c'est la méthode d'analyse de stabilité dynamique de Lyapunov qui a été employée pour étudier la réponse du système aux perturbations infinitésimales de certains paramètres en micropesanteur.

A l'état stationnaire, la croissance est caractérisée par une vitesse de solidification constante V_C , un espacement constant e et une pression constante dans l'espacement p_g . Les paramètres variables qui gouvernent la croissance sans contact sont l'angle de croissance α , le flux diffusif total des gaz J_{mol} du liquide vers l'intérieur de l'espacement à travers le ménisque et le champ de température. Les perturbations de ces trois paramètres autour de leur position d'équilibre sont liées au comportement dynamique des degrés de libertés : e , p_g et V_C .

Le comportement dynamique du système répondant aux perturbations internes est décrit par le système d'équations différentielles linéaires :

$$\begin{aligned} \frac{d(\delta e)}{dt} &= a_{ee}(\delta e) + a_{ep}(\delta p_g) + a_{eL}(\delta L) \\ \frac{d(\delta p_g)}{dt} &= a_{pe}(\delta e) + a_{pp}(\delta p_g) + a_{pL}(\delta L) \\ \frac{d(\delta L)}{dt} &= a_{Le}(\delta e) + a_{Lp}(\delta p_g) + a_{LL}(\delta L) \end{aligned} \quad (\text{A-III.13})$$

avec δe la perturbation de l'espacement, δp_g la perturbation en pression dans l'espacement et δL la perturbation de la longueur de l'espacement.

Les auteurs ont développé les expressions des coefficients a_{ij} en fonction de la géométrie du ménisque et en déterminant les équations de vitesse de variations des perturbations des trois degrés de liberté. Ils ont calculé les racines de l'équation caractéristique afin de satisfaire les conditions de stabilité. Les conclusions sont les suivantes :

- Les perturbations de flux de gaz ne déstabilisent pas la croissance sans contact à l'état stationnaire.
- Les perturbations de vitesse de solidification V_C influent beaucoup plus sur le flux de gaz à travers le ménisque que les perturbations de l'espacement et de pression. Néanmoins, elles ne déstabilisent pas la croissance.
- Les variations de la pression ont un effet déstabilisant qui est plus prononcé pour les espacements très fins.
- Il existe une longueur critique d'espacement L au-dessus de laquelle les mécanismes participant au transport des gaz ne peuvent plus stabiliser le système. Pendant la croissance, le volume et la longueur de l'espacement augmentent de manière à diminuer la contribution du transport des gaz dans la variation de pression de l'espacement et le maintien d'un état stationnaire.

Finalement, cette analyse de stabilité prédit une longueur d'espacement critique au-dessus de laquelle les conditions de stabilité se détériorent. Les mécanismes de transfert de masse stabilisent la croissance sans contact car les gaz dissous transportés dans l'espacement tendent à stabiliser l'état stationnaire. Les transferts de chaleur influencent la vitesse de solidification locale qui stabilise la croissance sans contact, et sont donc eux-mêmes stabilisateurs.

ANNEXE IV

A-IV. Quantification du détachement thermomécanique

P.Boiton [83] a déterminé les conditions de détachement cristal-creuset lorsque les lingots se démoulent toujours aisément à température ambiante après solidification, alors qu'à la solidification, l'échantillon adhère au creuset. L'objectif est d'estimer à quelle température le détachement entre l'échantillon solide et le creuset a lieu. La méthode de calcul est approchée mais fournit un ordre de grandeur satisfaisant. Nous l'appliquons ici dans le cadre de nos expériences sous atmosphère contrôlée ayant montré du détachement thermomécanique et prenons pour exemple le GaSb.

Pour les couples matériaux/substrats non réactifs, non mouillants (angle de mouillage sur le substrat supérieur à 90°), l'énergie d'adhésion du solide sur le substrat est supposée voisine de celle du liquide (l'écart étant inférieur à 20%) [83]. C'est le cas des couples métal/céramique, et donc GaSb/SiO₂ et InSb/SiO₂. Nous considérons que : $W_{aL} \approx W_{aS}$ qui sont respectivement l'énergie d'adhésion du liquide et du solide sur le creuset. Les variations de W_{aS} et des tensions interfaciales avec la température sont négligées.

Le détachement thermomécanique se produit lorsque l'énergie de déformation élastique stockée par le solide semiconducteur est égale à l'énergie d'adhésion. Considérons une tranche d'épaisseur dz du solide et du creuset.

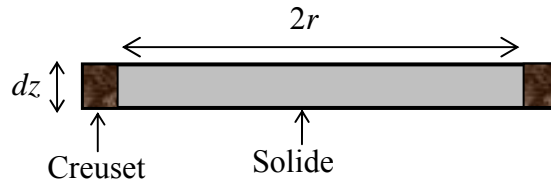


Figure A-IV–1. Tranche d'épaisseur dz comprenant le creuset et le semiconducteur.

Soit W_{el} l'énergie élastique volumique emmagasinée par le solide semiconducteur et W_{aS} l'énergie d'adhésion surfacique du solide sur le creuset. La condition de détachement s'écrit :

$$W_{el} \cdot \pi r^2 \cdot dz \geq W_{aS} \cdot 2\pi r \cdot dz$$

$$\text{d'où } W_{el} \geq \frac{2W_{aS}}{r}$$

L'énergie élastique se décompose en énergie élastique de changement de volume sans changement de forme, W_s , et en énergie de changement de forme sans changement de volume W_d , dont les expressions sont les suivantes :

$$W_s = \frac{1-2\nu}{6E} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2)$$

$$W_d = \frac{1+\nu}{6E} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] = \frac{1+\nu}{3E} \sigma_{VM}^2$$

Avec σ_i une contrainte principale, E le module d'Young, ν le coefficient de Poisson et σ_{VM} la contrainte de Von Mises.

Les auteurs supposent que l'échantillon est soumis à une pression isotrope ($\sigma_1=\sigma_2=\sigma_3$) auquel se superpose un cisaillement. La plasticité limite la valeur effective des contraintes, soit : $(\sigma_{VM})_{\max} = \sigma_{CRSS}$ qui sont respectivement la contrainte de Von Mises maximale et la contrainte réduite de cisaillement (au-dessus de laquelle un nombre significatif de dislocations sont créées et initient la déformation plastique par leur glissement, ce qui borne la contrainte). On obtient :

$$W_d = \frac{1+\nu}{3E}(\sigma_{CRSS})^2$$

En supposant que la limite élastique σ_{el} vérifie $\sigma_{el} = \sigma_{CRSS}$ (pour un facteur de Schmid égal à 1) :

$$W_s = \frac{1-2\nu}{2E}(\sigma_{CRSS})^2$$

La condition de détachement thermomécanique s'écrit alors :

$$\sigma_{CRSS} \geq \sqrt{\frac{12EW_{as}}{r(5-4\nu)}}$$

Garandet *et al.* [87] ont proposé la valeur de $\sigma_{CRSS}=0,3\pm0,05$ MPa pour GaSb au voisinage de la température de fusion. En considérant la loi de variation de σ_{CRSS} en fonction de la température proposée par Mezhenyi *et al.* [86] et une valeur de $\sigma_{CRSS}=0,5$ MPa à la température de fusion ($T_f=984$ K), Boiton *et al.* [83] ont obtenu par interpolation :

$$\log \frac{\sigma_{CRSS}}{4} = -3,79 + \frac{2833}{T}$$

A partir de cette équation, il est possible de déterminer la température pour laquelle l'énergie élastique est égale à l'énergie d'adhésion. L'augmentation de σ_{CRSS} avec la densité de dislocations est négligée, ce qui a pour effet de minimiser la température prédite par le calcul.

En considérant les propriétés physiques de GaSb et le rayon de nos échantillons ($r=5,5$ mm), les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau A-IV-1. Températures calculées pour lesquelles le détachement thermomécanique échantillon GaSb-creuset en silice se produit.

Rayon (mm)	Creuset Silice ($W_{as} = 0,22$ J/m²)	Contrainte réduite de cisaillement (MPa)
5,5	T ≤ 764 K	3,31
11	T ≤ 796 K	2,34

La température calculée au moment du détachement thermomécanique pour les échantillons de nos expériences est 764 K pour le GaSb. Le lingot GaSb_9 (expérience M19) montrant du détachement thermomécanique a un profil où la distance maximale entre deux stries est de 2,5 mm (profil ii de la Figure III-4-3). La température de fusion pour GaSb étant de 984 K, le gradient de température dans le solide G_s au voisinage de l'interface de solidification est calculé entre deux stries. Il vaut 880 K/cm si l'on considère $T_{\text{détach}}=764$ K et une distance de 2,5 mm entre deux stries, ce qui est trop élevé. Cependant, la distance moyenne entre deux stries pour cet échantillon est de 0,5 mm, ce qui donne des valeurs de gradients de température encore moins cohérentes.

La contrainte réduite de cisaillement σ_{CRSS} est une grandeur phénoménologique qui dépend de la densité des dislocations, de la température et de la vitesse de déformation. Or, nos échantillons sont polycristallins et ont une densité de dislocation initiale significative. La valeur de la contrainte réduite est certainement différente de celle proposée par Mezhennyi *et al.* [86] et Garandet *et al.* [87] pour un monocristal de GaSb.

On peut également remarquer que des échantillons de rayon plus important ont une température calculée de détachement plus élevée.

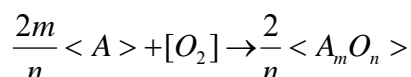
Néanmoins sur un plan qualitatif, quelques remarques sont à faire. La Figure III-4-3 permet d'observer la variation de la périodicité des stries et donc des événements de détachement thermomécanique pendant la croissance. Au début de la croissance, les stries sont bien distantes les unes des autres (zone A avec 0,5 strie/mm), ce qui correspond au gradient de température dans le solide G_s le plus faible. Ceci s'explique par le fait que les lampes sont à leur position la plus basse au moment de la reprise sur germe, et qu'au début du tirage, l'ampoule échange peu de chaleur directement avec l'atmosphère ambiante dans la partie froide. La périodicité des stries augmente progressivement par la suite pour atteindre ses valeurs les plus élevées dans les zones B et C (jusqu'à 2,5 stries/mm), où G_s est le plus élevé. A ce moment de la croissance, le four atteint progressivement sa position haute maximale, la surface de l'ampoule échangeant directement de la chaleur avec l'air ambiant entre le porte-creuset et le corps du four est grande. Le bas du tube de silice est par conséquent refroidi et G_s est d'autant plus élevé. En fin de tirage du four (course maximale de 40 mm), une rampe négative est appliquée sur la puissance fournie aux lampes afin d'obtenir un refroidissement semblable à celui de la méthode VGF. Le corps du four étant immobile, les variations du champ de température dues à sa translation n'influent plus. Les variations de valeur de G_s dépendent de la rampe imposée et des transferts de chaleur à la surface des parois externes du tube. G_s est plus élevé car le solide se situe dans le corps du four (visualisable à travers la fenêtre supérieure).

Le détachement thermomécanique succède à une solidification caractérisée par l'adhésion entre l'échantillon et le creuset. Les stries marquant la surface du lingot et le calcul de la température de détachement permettent de retracer qualitativement l'historique thermique de l'échantillon.

ANNEXE V

A-V. Calcul du diagramme d'Ellingham des oxydes d'antimoine, d'indium et de gallium

Le diagramme d'Ellingham est un ensemble de courbes des enthalpies libre standard des réactions d'oxydation des éléments métalliques $\langle A \rangle$ pour former un oxyde $\langle A_m O_n \rangle$ en fonction de la température selon :



L'expression de l'enthalpie libre standard d'une telle réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\text{avec } \Delta_r S^\circ = \frac{2}{n} S_{\langle A_m O_n \rangle}^\circ - S_{[O_2]}^\circ - \frac{2m}{n} S_{\langle A \rangle}^\circ$$

Où le terme d'entropie $S_{[O_2]}^\circ$ est prédominant ($205 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et par conséquent la pente de la courbe représentative de $\Delta_r G^\circ$ est positive en fonction de la température.

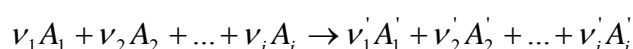
Les courbes d'enthalpies libres standard de formation de plusieurs oxydes sont composées d'une succession de segments de droite.

Les ruptures de pente entre des segments joints correspondent aux changements d'états du métal.

- Méthode de calcul des courbes de variation d'enthalpie libre standard de formation des oxydes de Ga, In et Sb

Cette méthode de calcul de variation de l'enthalpie libre standard pour une réaction donnée nécessite la connaissance des chaleurs de formation standard, des entropies standard et des expressions de chaleurs spécifiques en fonction de la température des réactifs et produits. Ces données thermochimiques proviennent principalement des tables incluses dans l'ouvrage de Kubaschewski sous ses 3^{ème}, 5^{ème} et 6^{ème} éditions [96], et des compilations de Pankratz [97]. On peut calculer la courbe de variation d'enthalpie libre standard d'une réaction en employant les relations exprimées ci-dessous [98] :

Considérons la réaction :



Les variations des enthalpies et des entropies de chacun des réactifs et des produits de la réaction s'écrivent :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i'} \nu'_i H_{i'}^\circ - \sum_i \nu_i H_i^\circ \text{ et } \Delta_r S^\circ = \sum_{i'} \nu'_i S_{i'}^\circ - \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

Avec :

$$H_i^\circ(T) = H_i^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p_i} dT \text{ et } S_i^\circ(T) = S_i^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_{p_i}}{T} dT$$

Ainsi on peut déterminer leurs expressions en fonction de la température :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \left(\sum_{i'} \nu_i' C_{p_{i'}} - \sum_i \nu_i C_{p_i} \right) dT$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \left(\sum_{i'} \nu_i' C_{p_{i'}} - \sum_i \nu_i C_{p_i} \right) \frac{dT}{T}$$

On note :

$$\Delta_r C_p = \sum_{i'} \nu_i' C_{p_{i'}} - \sum_i \nu_i C_{p_i}$$

Ce qui donne les expressions simplifiées suivantes :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p \frac{dT}{T}$$

Si un changement d'état ou d'ordre thermodynamiquement réversible de l'un des constituants de la réaction intervient dans la gamme de température $[T_0 ; T]$, que ce soit une transformation (t), la fusion (f) ou la vaporisation (v), il faut tenir compte de son effet dans les variations d'enthalpies et d'entropies à la température de changement d'état :

$$\Delta S_t = \frac{\Delta H_t}{T_t} ; \Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} ; \Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_v}$$

avec ΔH_t , ΔH_f et ΔH_v les chaleurs latentes de transformation, fusion et vaporisation.

Il est important de noter que l'enthalpie de formation d'un corps simple dans son état stable est nulle.

La diminution de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ correspondant à une réaction joue le rôle d'énergie motrice dans la formation de l'oxyde métallique. Les résultats sont représentés dans la Figure IV-2-1 qui constitue le diagramme d'Ellingham appliqué aux oxydes des éléments que nous étudions. Toutes les transformations sont prises en compte dans le calcul de $\Delta_r G^\circ$: transformation allotropique, fusion de l'élément ou de l'oxyde lorsque ces dernières sont connues.

Ce diagramme d'Ellingham permet d'identifier les oxydes formés les plus stables pour 1 mole d'oxygène à une température donnée à la pression atmosphérique. Pour l'indium, l'oxyde le plus stable est $\langle \text{In}_2\text{O}_3 \rangle$ à l'état solide. Pour le gallium et l'antimoine, ce sont respectivement $\langle \text{Ga}_2\text{O}_3 \rangle$ et $\langle \text{Sb}_2\text{O}_3 \rangle$ également à l'état solide. Cependant, la silice constituant le creuset est le composé le plus stable du diagramme car $\Delta_r G^\circ$ est la plus négative.

■ Calcul de la pression d'oxygène à l'équilibre pour former les oxydes à partir d'un élément

Un équilibre hétérogène met en jeu plusieurs phases au sein d'un même système après réaction chimique. Dans chacun des cas qui nous intéressent, on calcule également la variance

du système afin d'en déduire les conséquences sur l'état d'équilibre du système et les degrés de liberté possibles.

Ex : soit la réaction de formation de la valentinite : $\frac{4}{3} < Sb > + [O_2] \rightarrow \frac{2}{3} < Sb_2O_3 >$

La phase métallique et la phase oxyde sont deux phases séparées. Le nombre de phases est donc égal à 3. La variance est $v = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$. La pression et la température étant les deux seuls facteurs physique de l'équilibre, cela signifie que $P = f(T)$. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_e = \frac{a_{<Sb_2O_3>}^{2/3}}{a_{<Sb>}^{4/3} P_{[O_2]}}$$

avec $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_e$

Comme $<Sb_2O_3>$ et $<Sb>$ sont seuls dans leurs phases, leurs activités sont considérées égales à 1, ainsi :

$$P[O_2] = \frac{1}{K_e}$$

Comme K_e n'est fonction que de la température, la pression d'oxygène correspondant à l'équilibre sera fonction de la température seulement.

ANNEXE VI

A-VI. Article sur la simulation numérique de l'expérience spatiale ISS-MSL-LGF-CdTe

Numerical simulation of temperature and pressure fields in CdTe growth experiment in the Material Science Laboratory (MSL) onboard the International Space Station in relation to dewetting

Lamine Sylla*, Thierry Duffar

EPM-CNRS, ENSHMG, BP 95, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Available online 22 December 2006

Abstract

A global thermal modelling of a cadmium telluride (CdTe) space experiment has been performed to determine the temperature field within the sample cartridge assembly of the Material Science Laboratory–low gradient furnace (MSL-LGF) apparatus. Heat transfer and phase change have been treated with a commercial CFD software based on a control volume technique. This work underlines the difficult compromise between enhancing the crystal quality and the occurrence of the dewetting phenomenon when using a Cd overpressure or inert gas in the ampoule.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 81.05.Dz; 81.10.Fq; 81.10.Mx

Keywords: A1. Computer simulation; A1. Heat transfer; A2. Bridgman technique; A2. Microgravity conditions; B1. Cadmium compounds

1. Introduction

Cadmium telluride (CdTe) and its ternary alloys [(Cd, Zn)Te and Cd(Te, Se)] are promising II–VI semiconductor compounds for a wide range of technological applications [1]. The Vertical Bridgman method is the dominant technique to grow high-resistivity and -quality CdTe crystals because of the possibility to monitor independently the low thermal gradient and the growth rate. However, industrial applications still require larger high structural quality and homogeneous single crystals with a very low dislocation density, no grains nor twins. This task is difficult due to the thermophysical properties of CdTe and the necessity to control the melt stoichiometry during the growth process. Axial temperature gradient must be fixed accurately due to the low thermal conductivity and critical resolved shear stress σ_{CRSS} which makes dislocation generation easy. Heterogeneous nucleation and twinning due to the low stacking fault energy value raise other

problems. An effective way to control the melt composition can be provided by a Cd overpressure source in the growth system [2].

This work focuses on a peculiar phenomenon called dewetting [3,4] or detachment [5,6] by which the solid crystal grows without contact with the ampoule wall, thanks to the stability of a liquid meniscus creating a gap of some tens of μm . A direct consequence is the significant decrease of structural defects in the detached parts of crystals and the improvement of ingot crystallinity. Fig. 1(a) illustrates the dewetting configuration in a directional solidification furnace. This phenomenon was observed first in microgravity. Dewetting occurs spontaneously if $\theta + A > \pi$ and can be controlled if the gas pressure in the gap P_{Cold} is higher than the sum of the hydrostatic pressure due to the melt column P_{Hyd} and gas pressure in the hot zone free volume P_{Hot} corrected by the capillary effect:

$$P_{\text{Cold}} - P_{\text{Hyd}} - P_{\text{Hot}} - P_{\text{Capillary}} > 0. \quad (1)$$

Duffar et al. [7], Larson et al. [8,9] and Fiederle et al. [10] have performed CdTe crystal growth experiments under

*Corresponding author. Tel./fax: +33 4 76 82 52 49.

E-mail address: lamine.sylla@hmg.inpg.fr (L. Sylla).

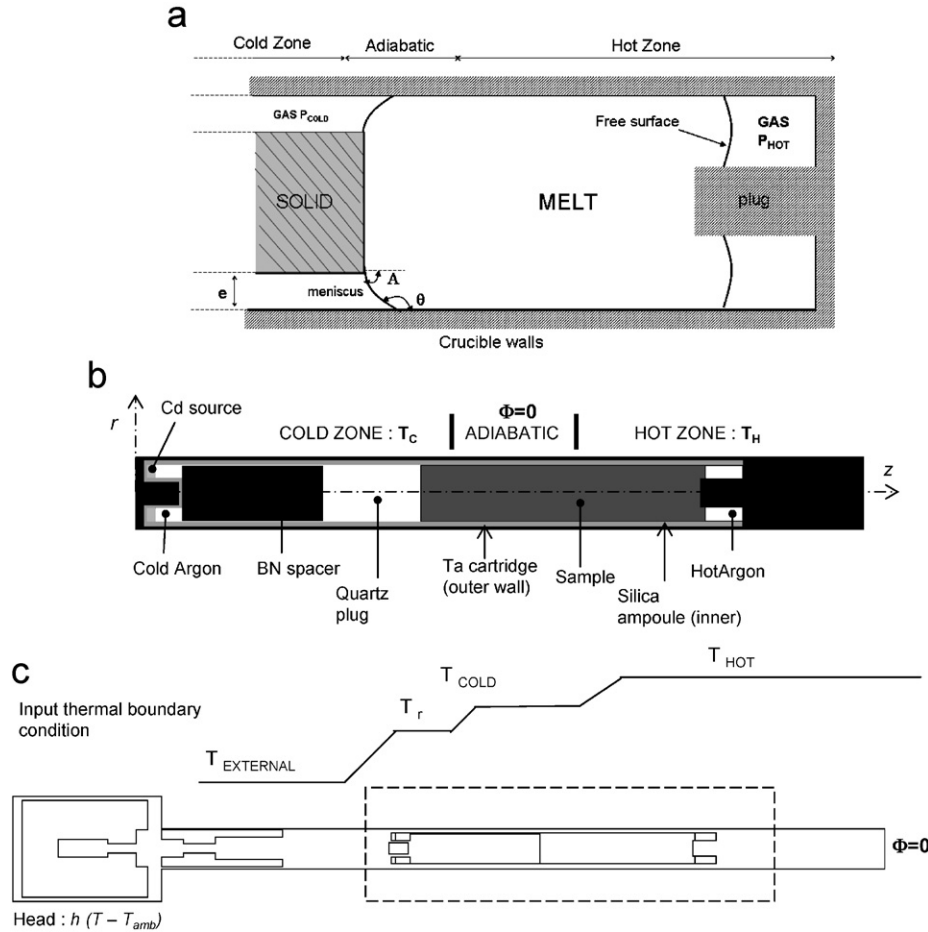


Fig. 1. (a) Enlarged view of the liquid meniscus and three phases with the wetting parameters: θ (contact angle) and A (growth angle) in a Bridgman configuration. Dimension scales are not respected on purpose. (b) View of the ampoule-sample assembly and (c) view of the Sample Cartridge Assembly geometry with thermal boundary conditions.

microgravity conditions. They observed a dramatic improvement of crystal properties in areas where dewetting occurred. In the framework of the European Space Agency-Microgravity Application Programme, ESA-MAP-CdTe, we perform a numerical simulation of a future flight experiment in the Material Science Laboratory (MSL) onboard the International Space Station (ISS). One experiment will be targeted to the dewetted growth of 20 mm diameter and 100 mm length doped CdTe crystals in the low gradient furnace (LGF). The LGF, which is mainly designed for Bridgman crystal growth of semiconductor materials [11], will be used as the furnace insert for this experiment. The LGF consists of seven independent heaters: four in the hot zone and three in the cold zone separated by the adiabatic zone. Global thermal modelling of MSL furnace inserts have been performed by Friedrich et al. [12] with the software programme CrysVUn[®]. In the current work, the thermal modelling is performed on the whole sample cartridge assembly (SCA) (see Fig. 1(b)). The aim is to compute the heater temperatures, the gas pressure difference and the thermal power value needed to control the Cd source during the crystal growth.

2. Model description and formulation

2.1. Governing equations

The continuity, momentum and energy conservation equations are solved by FLUENT[®] with a control-volume technique. In the current work, the computational domain is taken axisymmetric (r, z) . The flow within the ampoule is assumed to be laminar for a Newtonian fluid. The gravitational acceleration is neglected. The dimensionless variables are defined by the scale factors:

$$\tilde{r} = r/R, \quad Fo = \alpha t/R^2, \quad \tilde{v} = Rv/\alpha, \\ \tilde{p} = R^2 p/(\rho \alpha^2), \quad \tilde{T} = (T - T_{Cold})/(T_{Hot} - T_{Cold}). \quad (2)$$

Non-dimensional forms of equation are, respectively, for the continuity, r -momentum, z -momentum and energy:

$$\frac{\partial \rho}{\partial Fo} + \frac{\partial}{\partial \tilde{r}}(\rho \tilde{v}_r) + \frac{\partial}{\partial \tilde{z}}(\rho \tilde{v}_z) = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial Fo} + \frac{\partial}{\partial \tilde{r}}(\tilde{v}_r \tilde{v}_r) + \frac{\partial}{\partial \tilde{z}}(\tilde{v}_z \tilde{v}_r) = -\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{r}} + Pr \left\{ \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}}(\tilde{r} \tilde{v}_r) \right) + \frac{\partial^2 \tilde{v}_r}{\partial \tilde{z}^2} \right\}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial Fo} + \frac{\partial}{\partial \tilde{r}}(\tilde{v}_z \tilde{v}_r) + \frac{\partial}{\partial \tilde{z}}(\tilde{v}_z \tilde{v}_z) = -\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{z}} + Pr \left\{ \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial \tilde{r}} \right) + \frac{\partial^2 \tilde{v}_z}{\partial \tilde{z}^2} \right\}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial Fo} + \frac{\partial}{\partial \tilde{r}}(\tilde{v}_r \tilde{T}) + \frac{\partial}{\partial \tilde{z}}(\tilde{v}_z \tilde{T}) = \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{r}} \right) + \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{z}^2} \right) - \frac{1}{St} \left\{ \frac{\partial f}{\partial Fo} + \frac{\partial}{\partial \tilde{r}}(\tilde{v}_r f) + \frac{\partial}{\partial \tilde{z}}(\tilde{v}_z f) \right\}. \quad (6)$$

Physical properties are assumed constant and given with dimensionless parameters in Table 1. The enthalpy of the sample is the sum of the sensible enthalpy, h , and the latent heat, ΔH :

$$H = h + \Delta H \quad \text{with } h = h_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p dT \quad \text{and} \quad \Delta H = f \Delta H_m. \quad (7a, b, c)$$

2.2. Boundary conditions

The thermal boundary conditions are defined by a temperature profile directly applied on the cartridge outer

walls (Fig. 1b,c). The top of the cartridge is adiabatic. The cartridge head, outside furnace, exchanges heat with the ambient atmosphere. The cartridge, the ampoule, the different solid parts such as the plugs, spacers and felts, the solid and liquid CdTe are considered as thermally conducting zones. Thermal contact resistances are neglected at the cartridge/ampoule interface. The latent heat released at the level of the growing interface is taken into account through Eq. (7a)–(7c).

The presence of the gaseous gap due to dewetting is modelled by defining an additional heat transfer resistance, R_g , between the solidified material cells and the ampoule wall [14]. Assuming a stable gap at the seeding procedure and during the growth, R_c is defined by considering only conductive transfer in the narrow gap due to the presence of an ideal gas (radiative transfer is neglected). The wall heat flux is then written as

$$q = \frac{(T - T_w)}{(l/k_1 + R_c(1-f))} \quad \text{with} \quad R_c = \frac{1}{h_{\text{cond}}} = \frac{e_{\text{gap}}}{k_{\text{gas}}}, \quad (8a, b)$$

where T_w is the wall temperature and l the distance between the wall and the centre of an adjacent cell. When the crystal is melted, $f = 1$ in the adjacent cell and the sample is thermally in contact with the ampoule wall. The cadmium temperature is a fixed temperature source term in order to simulate counter vapour pressure on the liquid meniscus CdTe: $T_{\text{Cd}} = 1073 \text{ K}$.

For the fluid velocity field, a no slip condition is used on the ampoule wall as well as on the growing interface. As the surface tension decreases with temperature, a Marangoni's stress is applied on the melt free surface situated within the hot zone.

Table 1
Physical properties, operating parameters and dimensionless parameters of the model

Description		Material	Value	Description		Material	Value	Dimensionless parameters and others	
Thermal conductivity (W/mK)	k_s	CdTe (s)	1.5	Heat capacity (J/kg/K)	c_{pc}	Silica	1052	$Pr = (v/\alpha)$, Prandtl number	Pr
	k_l	CdTe(l)	3.0			Argon	520.64	$St = (C_p \Delta T / \Delta H_f)$, Stefan number	St
	k_c	Silica	2.68			BN(hbr)	441	$\alpha = k/(\rho c_p)$, thermal diffusivity	α
		Argon	0.0158			Ta	160	Liquid fraction	f
		BN(hbr)	17			Graphite	260	$\Delta T = T_{\text{Hot}} - T_{\text{Cold}}$	ΔT
		Ta	54	Viscosity (Pa s)	μ	CdTe(l)	0.236×10^{-2}	Surface tension temperature gradient [13]	γ
Density (kg/m ³)		Graphite	106	Heat of fusion (J/kg)	ΔH_m	CdTe	209200		
	ρ	CdTe	5680	Thermal diffusivity (m ² /s)	α	CdTe	2.8×10^{-6}	$\partial \sigma / \partial T = -0.14 \text{ (g K}^{-1} \text{ s}^{-1})$	
		Argon	1.6228	Melting temperature (K)	T_m	CdTe	1365		
		Silica	2203	Sample length (m)	L	CdTe	10^{-1}		
		BN(hbr)	1900	Sample radius (m)	R	CdTe	10^{-2}		
		Ta	16,600	Ampoule radius (m)	R_a	Silica	1.2×10^{-2}		
	Graphite	8640	Length of hot zone (m)	L_h	Ta	2×10^{-1}			
Heat capacity (J/kg/K)	c_{ps}	CdTe (s)	160	Length of adiabatic zone	L_{az}	Ta	5×10^{-2}		
	c_{pl}	CdTe(l)	187	Length of cold zone (m)	L_c	Ta	1.2×10^{-1}		

2.3. Computational method and numerical scheme

Momentum and energy equations are linearised with a second order implicit formulation with a cell-based gradient option. Governing equations are solved sequentially with the segregated solver. The pressure–velocity coupling is solved using the SIMPLE algorithm.

Computation method is standard: steady-state results are first obtained after residuals reach constantly a satisfactory value for each governing equation (10^{-8} for energy, 10^{-6} for continuity and momentum). Transient computations are then realized from the steady-state solution corresponding to the experimental seeding procedure. The pulling process is simulated by translating the applied temperature profile towards the hot zone along the cartridge wall at each time step thanks to homemade procedure.

Solidification processes are modelled with the use of an enthalpy-porosity method in FLUENT[®] for alloys materials. This method aims to compute the liquid fraction, f , of a cell volume at each iteration (7a)–(7c) [15].

The mesh of the SCA model was realized with GAMBIT[®] [14] providing different grid shapes and distribution. Cells size has been refined on the periphery

of the crystal, in the ampoule thickness and adjacent cartridge layer. Due to the complex geometry of the domain, the cell number within the crystal is high (circa 20000) and has been optimized with respect to required accurate thermal fluxes in the region of thermal conductivity discontinuities.

3. Results and discussion

The simulation of the seeding procedure is satisfactory for steady-state computation before simulating the pulling (50,000 iterations). The seed length is 30 mm for a furnace thermal gradient of 15 K/cm with the following optimum operating conditions: $T_{\text{Hot}} = 1388$ K; $T_{\text{Cold}} = 1313$ K. The solid–liquid interface is slightly concave view from the liquid (Fig. 2).

When neglecting the gap thermal effect, transient simulation shows that the interface deflection increases versus time. The growth rate is lower than the temperature profile translation due to thermal inertia within the adiabatic zone. Convergence time is obtained after five iterations for a time step equal to 1 s. The value of the thermal power necessary to maintain the Cd temperature constant is calculated from the net heat transfer rate

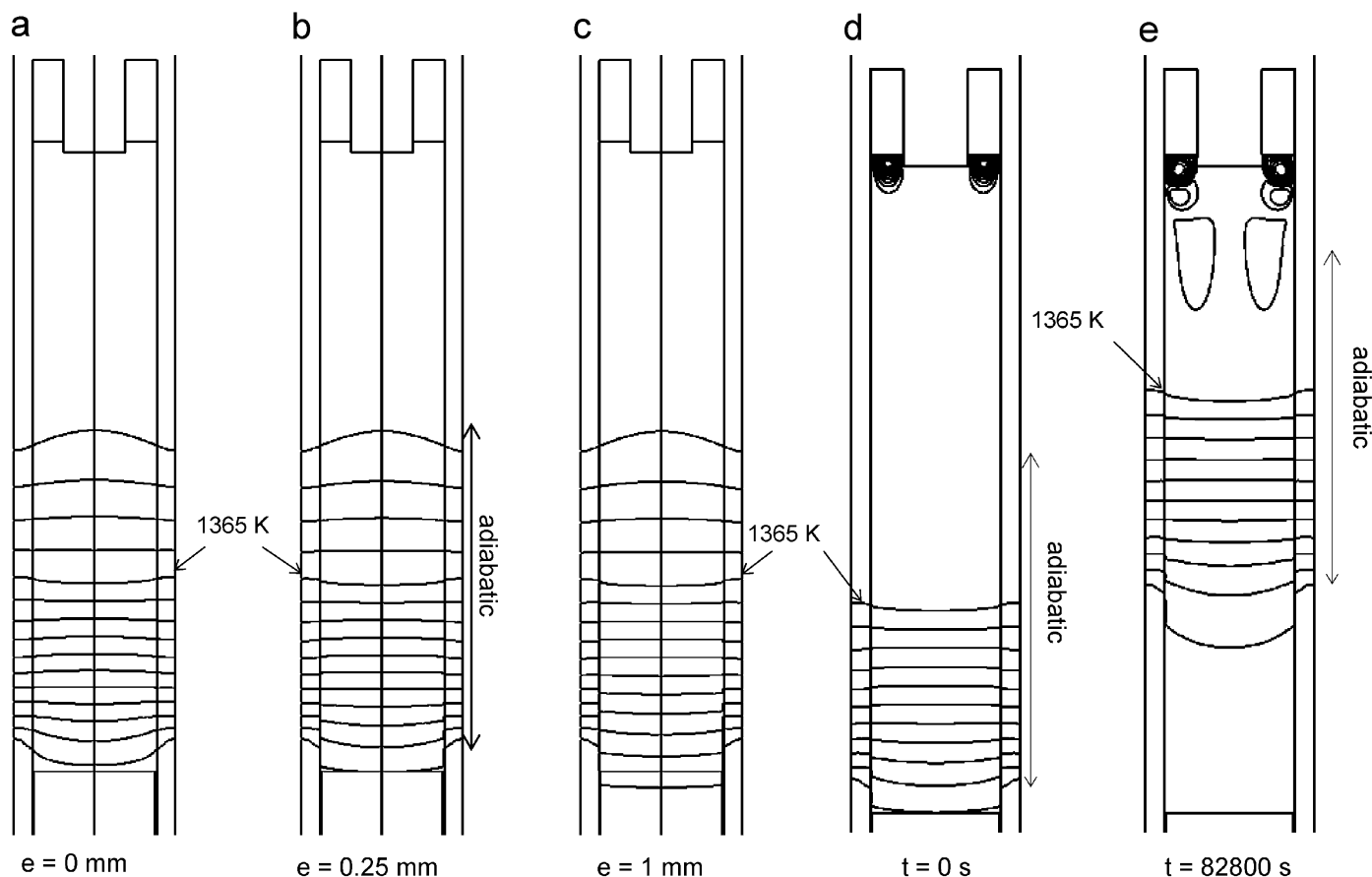


Fig. 2. Calculated temperature field inside the ampoule for three different gap thicknesses at $t = 0$: (a) $e = 0$, (b) $e = 250$ μm and (c) $e = 1$ mm. Isotherms are separated by 5 K with $T_{\text{min}} = 1315$ K and $T_{\text{max}} = 1385$ K. (d, e) Streamlines view in the hot zone: $\Psi_{\text{max}} = 6.0\text{E} + 5$ kg/s with $\Delta\Psi = 5\text{E} + 5$ kg/s and view of the isotherms in the cold zone separated by 5 K.

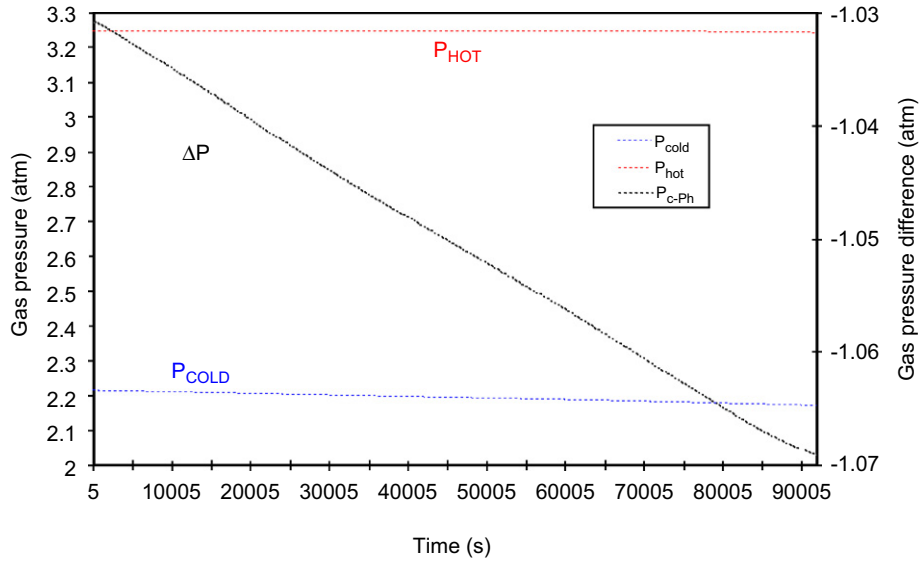


Fig. 3. Evolution of hot and cold pressures and gas pressure difference versus time at $v = 1 \text{ mm h}^{-1}$. Initial inert gas pressures, $P_{\text{Cold}(0)}$ and $P_{\text{Hot}(0)}$, are chosen equal to 0.2 atm and $T_{\text{Cold}(0)} = T_{\text{Hot}(0)} = 300 \text{ K}$.

through the cadmium reservoir walls. As long as the Cd reservoir is situated within the third plateau (T_r in Fig. 1(c)) and following adiabatic zone, the thermal power increases slightly and steeply at the end of crystallization when the cartridge is outside the LGF: from 23 W ($t = 0$) up to 200 W ($t \approx 27 \text{ h}$ of simulated pulling).

The fixed gap thickness value, through the R_c parameter (Eqs. (8a) and (8b)), modifies the axial thermal gradient within the solidified sample (see Fig. 2). The gap allows leading the conductive and latent heat thermal fluxes downwards into the solid. The deflection of the interface is lowered and constant until reaching the region of rotating cells due to Marangoni convection.

The thermocapillary convection creates a rotating toroidal cell at the hot side of the liquid (Fig. 2d,e). The temperature field in the end region of the crystal is homogenized and accelerates the end of solidification. Consequently, the free melt surface average temperature, \bar{T}_B , is close to the volume average temperature in the hot volume \bar{T}_H .

The gas pressure difference in the system is defined as $\Delta P = P_{\text{Cold}} - P_{\text{Hot}}$. The pressure in the cold volume is imposed by the sum of the source Cd pressure [2] and the inert gas pressure calculated from the gas volume average temperature. Similarly, the pressure in the hot volume is equal to the sum of the Cd pressure over the melt and the inert gas pressure. Then the gas pressure difference is written as

$$\Delta P(t) = P_{\text{Cold}}(t) - P_{\text{Hot}}(t) = \left(\frac{\bar{T}_{\text{Cold}}}{T_{\text{Cold}(0)}} P_{\text{Cold}(0)} + P_{\text{Cd pur}}^{\text{Cd}}(T_{\text{Cd}}) \right) - \left(\frac{\bar{T}_{\text{Hot}}}{T_{\text{Hot}(0)}} P_{\text{Hot}(0)} + P_{\text{Cd Te(l)}}^{\text{Cd}}(\bar{T}_b) \right), \quad (9)$$

where $P_{\text{Cold}(0)}$, $P_{\text{Hot}(0)}$, $T_{\text{Cold}(0)}$ and $T_{\text{Hot}(0)}$ are the variables at the initial time; $P_{\text{Cd pur}}^{\text{Cd}}(T_{\text{Cd}})$ and $P_{\text{Cd Te(l)}}^{\text{Cd}}(\bar{T}_b)$ are, respectively, the source cadmium pressure above pure cadmium at T_{Cd} and the cadmium pressure above the liquid CdTe at \bar{T}_b . This $\Delta P(t)$ defines the curvature of the liquid meniscus leading to the dewetting. Then, these values can be compared to predicted gap thickness values e [4]:

$$e = \frac{[r(P_{\text{Hot}} - P_{\text{Cold}}/\sigma)] - 2 \cos \theta - \cos A + \sqrt{D}}{[(P_{\text{Hot}} - P_{\text{Cold}}/\sigma)] - [2 \cos \theta/R]},$$

$$D = 2R \frac{P_{\text{Hot}} - P_{\text{Cold}}}{\sigma} \left(R \frac{P_{\text{Hot}} - P_{\text{Cold}}}{2\sigma} - \cos \theta \right) + \cos^2 A. \quad (10)$$

Fig. 3 gives the evolution of the pressure difference versus time. The pressure difference is negative and increases with the solidification time. This means that dewetting is more and more difficult to maintain, in agreement with experiments showing that dewetting is observed at the beginning rather at the end of growth [10]. Anyhow it shows that the establishment of dewetting at the beginning of the solidification is impossible in the frame of the current understanding which still needs to be improved.

4. Conclusion

We have performed a global thermal modelling of the SCA to treat the solidification of CdTe under microgravity conditions. The main objective was to determine the temperature field within the domain to evaluate the gas pressure difference between gas volumes in the silica ampoule and to determine a compromise to grow a

homogeneous CdTe crystal under optimum dewetted growth conditions. The results show that pressure differences prevent dewetting during CdTe experiments in microgravity. However, CdTe crystals have ever been grown dewetted in experimental configurations without gas exchange in space so that some phenomenological aspects of the process are still to be clarified.

Acknowledgement

The authors acknowledge the financial support by ESA under contract MAP-99-035 and by the French space agency CNES. The authors are grateful to Dr. Yves Delannoy (EPM laboratory) for the helpful discussion of FLUENT[®] use and, to Dr. Michael Fiederle (FMF Freiburg) and S. Cantaloup (SOTEREM) for technical discussions on the ampoule and SCA designs.

References

- [1] K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda, O. Oda, *J. Crystal Growth* 197 (1999) 413.
- [2] P. Rudolph, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 29 (1994) 275.
- [3] T. Duffar, I. Harter, P. Dusserre, *J. Crystal Growth* 100 (1990) 171.
- [4] T. Duffar, P. Boiton, P. Dusserre, J. Abadie, *J. Crystal Growth* 179 (1997) 397.
- [5] W.R. Wilcox, L.L. Regel, *Microgravity Sci. Technol.* 8/1 (1995) 56.
- [6] W.R. Wilcox, L.L. Regel, *Microgravity Sci. Technol.* 11/4 (1998) 152.
- [7] T. Duffar, P. Dusserre, N. Giacometti, K.W. Benz, M. Fiederle, J.C. Launay, E. Dieguez, G. Roosen, *Acta Astronautica* 48 (2–3) (2001) 157.
- [8] D.J. Larson Jr., J.I.D. Alexander, D. Gillies, F.M. Carlson, J. Wu, D. Black, *Proc. Joint Launch + One Year Science Review of USML-1 and USMP-1*; N. Ramachandran, D.O. Frazier, S.L. Lehoczky, C.R. Baugher (Eds.), Huntsville, NASA Conf. Publ. 3272, vol.1 (1993) p. 129.
- [9] D.J. Larson Jr., M. Dudley, H. Chung, B. Raghothamachar, *Adv. Space Res.* 22 (8) (1998) 1179.
- [10] M. Fiederle, T. Duffar, J.P. Garandet, V. Babentsov, A. Fauler, K.W. Benz, P. Dusserre, V. Corregidor, E. Dieguez, P. Delaye, G. Roosen, V. Chevrier, J.C. Launay, *J. Crystal Growth* 267 (2004) 429.
- [11] Material Science Laboratory, CDR, ESA/ESTEC, Noordwijk NL, 21 September 2000.
- [12] J. Friedrich, J. Dagner, M. Hainke, G. Müller, *Cryst. Res. Technol.* 38 (7–8) (2003) 726.
- [13] K. Edwards, J.J. Derby, *J. Crystal Growth* 179 (1997) 120.
- [14] FLUENT Manual, Fluent Inc., Lebanon NH (USA), 2003–2004.
- [15] V.R. Voller, C.R. Swaminathan, *Num. Heat Transfer Part B* 19 (1991) 175.

RESUME

Le procédé par « démoillage » est un procédé Bridgman vertical modifié qui offre l'avantage de supprimer les contacts solide-creuset grâce à la formation d'un espacement au cours de la croissance cristalline de matériaux semiconducteurs. Ce procédé permet de réduire significativement la densité des défauts cristallins (dislocations et nucléation parasite). Il dépend essentiellement des phénomènes capillaires mis en œuvre, et particulièrement des propriétés de mouillage du liquide sur les parois du creuset. Au cours de cette thèse, nous avons montré expérimentalement que le démoillage résulte du déplacement d'un ménisque stable le long des parois lors de la solidification d'antimoniures d'indium et de gallium (InSb et GaSb) dans des creusets fermés en verre de silice. Des calculs d'équilibre thermodynamique ont été effectués afin d'expliquer, dans cette configuration précise, l'influence de la pollution chimique sur le procédé.

Mots clés : Démoillage, procédé, semiconducteurs, expérimentale, thermodynamique.

ABSTRACT

The “dewetting” process is a modified Vertical Bridgman process that allows avoiding solid-crucible contacts thanks to the formation of a gap during the crystal growth of semiconductor materials. This process reduces drastically the density of crystalline defects (dislocations and secondary nucleation). It depends mainly on the capillary phenomena and especially on the wetting properties of the melt on the crucible walls. In this work, we have shown experimentally that the dewetting results from the displacement of a stable meniscus along the walls during the solidification of the indium and gallium antimonides in sealed fused silica crucibles. Equilibrium thermodynamics computations have been carried out in order to explain the role of the chemical pollution in this experimental configuration.

Keywords : Dewetting, process, semiconductor, experimental, thermodynamics.